



## **Stimuleret reduktiv deklorering som afværgeteknologi i moræneler** Erfaringer og modellering

**Chambon, Julie Claire Claudia; Damgaard, Ida; Lemming, Gitte; Christiansen, Camilla Maymann; Binning, Philip John; Broholm, Mette Martina; Bjerg, Poul Løgstrup**

*Publication date:*  
2009

*Document Version*  
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*  
Chambon, J. C. C., Damgaard, I., Lemming, G., Christiansen, C. M., Binning, P. J., Broholm, M. M., & Bjerg, P. L. (2009). *Stimuleret reduktiv deklorering som afværgeteknologi i moræneler: Erfaringer og modellering*. Institut for Vand og Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet, Region Hovedstaden & Miljøstyrelsen.

---

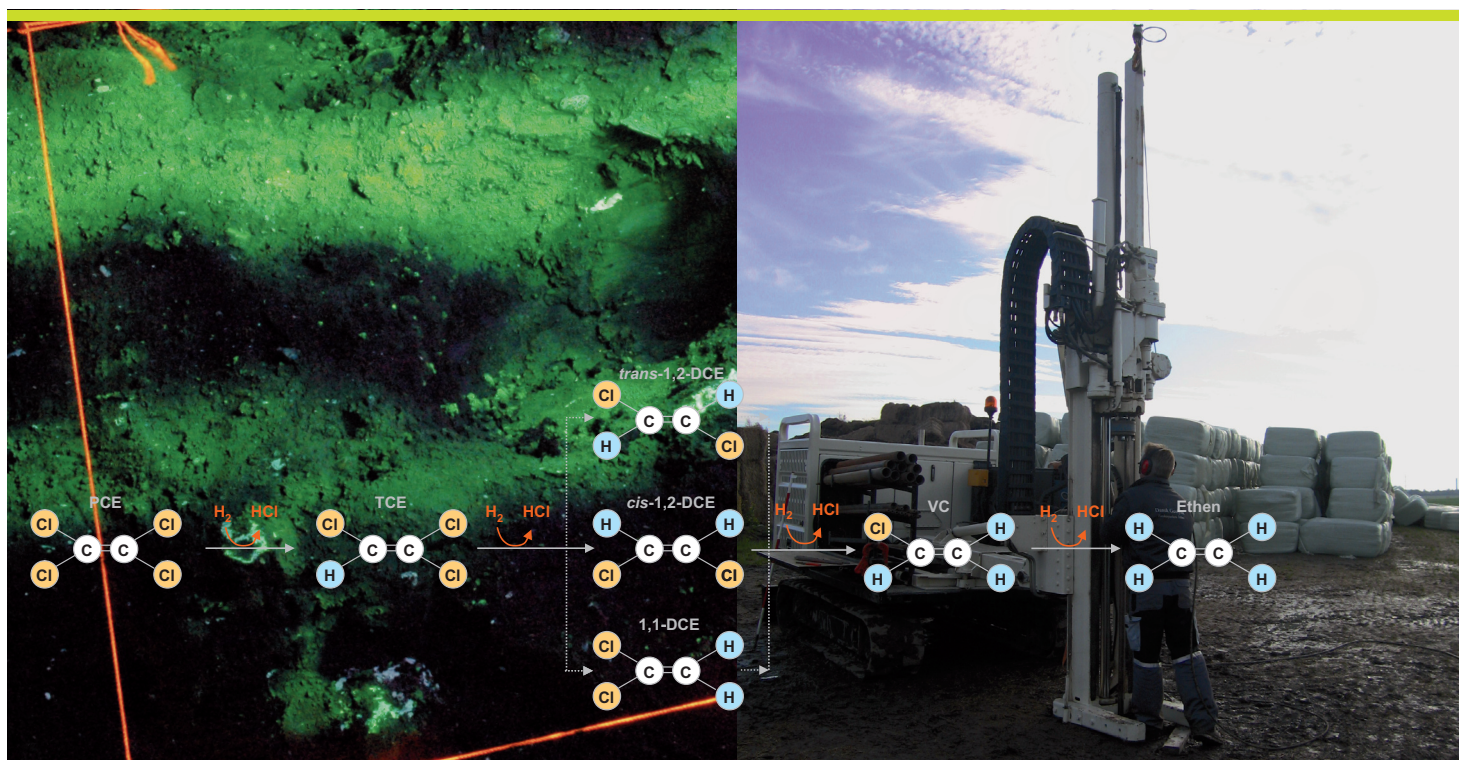
### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# Stimuleret reduktiv deklorering som afværgeteknologi i moræner: *Erfaringer og modellering*



Julie Chambon, Ida Damgaard, Gitte Lemming,  
Camilla M. Christiansen, Philip J. Binning,  
Mette M. Broholm og Poul L. Bjerg

DTU Miljø 2009

Titel: Reduktiv deklorering som afværgeteknologi i  
moræner: Erfaringer og modellering

Forfattere: Julie Chambon, Ida Damgaard, Gitte  
Lemming, Camilla M. Christiansen, Philip J.  
Binning, Mette M. Broholm, Poul L. Bjerg

Udgivelsesår: 2009

Font: Verdana

Grafik: Forfatterne og Torben Dolin

Omslag: Lisbet Brusendorff

Publikationen kan downloades på  
[www.sara.env.dtu.dk](http://www.sara.env.dtu.dk)

# Forord

## Et samarbejdsprojekt

Resultaterne, som er beskrevet i denne publikation, udspringer af et samarbejdsprojekt mellem Miljøstyrelsen, Region Hovedstaden og DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet. Der er arbejdet med oprensning af klorerede opløsningsmidler i jord og grundvand. Projektet har været koncentreret omkring anvendelse af reduktiv deklorering som afværge og oprensning af lavpermeable aflejringer. Det overordnede mål har været at udvikle metoder af generel værdi for fremtidige oprensninger.

Følgende personer har medvirket i projektets følgegruppe:

- Carsten Bagge Jensen, Region Hovedstaden
- Henriette Kerrn-Jespersen, Region Hovedstaden
- Jesper Elkjær, Region Hovedstaden, nu Københavns Energi
- John Flyvbjerg, Region Hovedstaden
- Mette Christophersen, Region Syddanmark
- Henrik Rud Larsen, Region Midtjylland
- Ole Kiilerich, Miljøstyrelsen

Vi takker for følgegruppens aktive deltagelse og løbende interesse for de opnåede resultater.

Der har i projektet været et tæt samarbejde med de danske regioner og flere rådgivende ingeniørfirmaer. I den forbindelse har især Nina Tuxen, Orbicon og Charlotte Riis, NIRAS bidraget med oplysninger omkring igangværende oprensninger. Alle eksterne samarbejdspartnere takkes for de konstruktive bidrag til projektets forløb.



## Projektets 3 faser

### Fase I: Erfaringsopsamling

Projektets første fase omhandlede indsamling og sammenstilling af danske erfaringer med stimuleret reduktiv deklorering som afværgeteknologi i moræner (delrapport 1).

### Fase II: Modelopsætning

Sideløbende med erfaringsopsamlingen er der udviklet en model til at beskrive oprensningen af klorerede ethener i moræner (delrapport 2).

### Fase III: Modelafprøvning

I delrapport 3 er den udviklede model afprøvet på tre af lokaliteterne fra erfaringsopsamlingen

De enkelte delrapporter er udgivet af Miljøstyrelsen. Denne publikation opsummerer væsentligste resultater fra delrapporterne, mens læseren kan finde mere uddybende beskrivelser i de tre delrapporter. Bagerst i publikationen findes en oversigt over de tre delrapporter samt øvrige relevante publikationer fra DTU Miljø.

## Målgruppe og indhold

Målgruppen for publikationen er medarbejdere i Regionernes jordforureningsafdelinger samt medarbejdere i rådgivende ingeniørfirmaer, der arbejder med forureningsundersøgelser og afværgeløsninger.

Indholdet i denne publikation er struktureret omkring en række hovedtemaer. De enkelte temaer kan læses separat, hvis læseren er interesseret i særlige emner. Der er fokuseret på at give overblik og fremdrage væsentlige konklusioner.

Læseren kan med fordel være bekendt med publikationen "Anaerob deklorering og oprensning af lavpermeable aflejringer". Den er udgivet af DTU Miljø i 2006 og kan findes på [www.sara.env.dtu.dk](http://www.sara.env.dtu.dk)

Det skal understreges, at de fremsatte synspunkter og konklusioner, er forfatterens ansvar.

God læselyst!

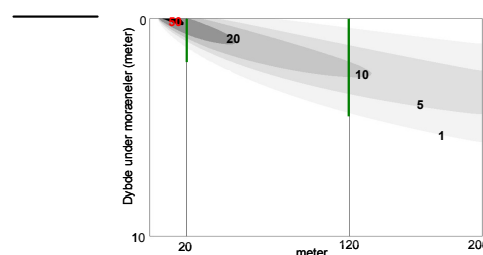
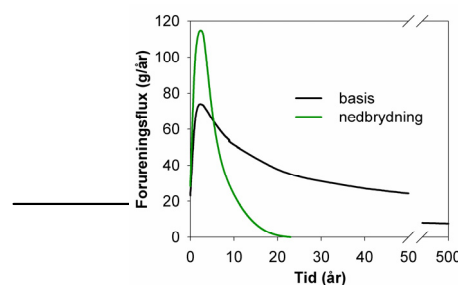
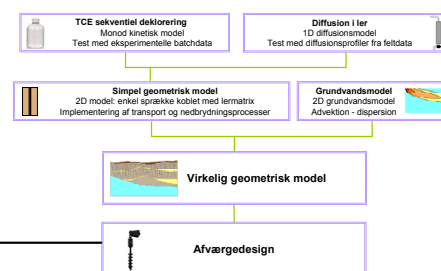
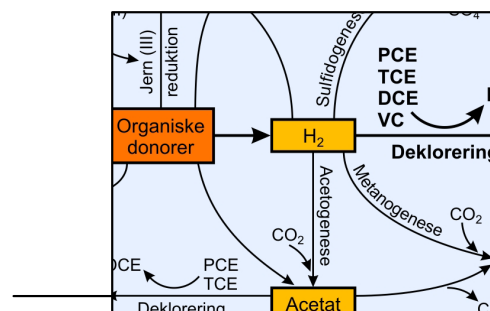
Poul L. Bjerg

Lyngby, juni 2009



# Indhold

Indledning.....	3
Erfaringer med SRD.....	4
Transport i moræneler.....	5
Stimuleret reduktiv deklorering.....	6
Model for reduktiv deklorering .....	7
Nedbrydning af 1,1,1-TCA ved SRD... ..	8
Modelværktøj til vurdering af oprensningstid og -effekt.....	10
Forureningsundersøgelse og forundersøgelser ved SRD.....	12
Oprensningserfaringer i Danmark.....	14
Injektion i moræneler.....	15
Fastsættelse af oprensningskriterier. .	16
Monitering på Sortebrovej.....	17
Vadsbyvej - styrende processer og betydende parametre .....	18
Gl. Kongevej - feltdata og modellering af oprensning.....	20
Erfaringer og praktiske implikationer fra modelafprøvningen.....	22
Valg af afværgeteknologi.....	24
Fremtidige udfordringer.....	25



# Indledning

## Afværge i moræneler

Stimuleret reduktiv deklorering er blevet udviklet som afværgeteknologi for klorerede opløsningsmidler. Metoden er baseret på en mikrobiel nedbrydning af moderstoffer til uskadelige nedbrydningsprodukter. Kendskabet til de konkrete mikroorganismer er forbedret radikalt i løbet af de sidste 5 år og for nedbrydning af klorerede ethener eksisterer der meget procesmæssig viden. For klorerede ethaner er der derimod meget mindre forståelse af metoderne, og oprensning af klorerede ethaner med reduktiv deklorering er ikke afprøvet i Danmark.

Biologiske afværgemetoder er typisk udviklet med henblik på højpermeable aflejringer, mens lavpermeable aflejringer som moræneler ofte volder store problemer. Det er svært at få spredt eventuelle hjælpestoffer i lavpermeable aflejringer og få kontakt mellem forurening og hjælpestoffer. Tidshorisonterne er ofte lange og uforudsigelige, da oprensningen er styret af sprækketransport og diffusionsprocesser.

Simple flow- og transportmodeller kan ikke beskrive udsivning i opsprækket moræneler, så der er behov for mere avancerede modelværktøjer, som både medtager transport i matrix og sprækker samt nedbrydning.

## Mål for oprensning

Der har i mange tilfælde ikke være defineret klare mål før igangsætning af en oprensning. Dette skyldes i nogle tilfælde, at det har været svært at fastsætte sådanne mål, når nye teknologier anvendes, men der har også generelt være uklarhed om principperne ved fastsættelse af oprensningsmål.

Desværre er det nærmest umuligt at vurdere tidshorisonter for en oprensning, hvis målet ikke er klart defineret. I moræneler er det samtidig en særlig udfordring på grund af, at samspillet mellem fjernelse af forurening i moræneler og kvalitetskriterier i et underliggende grundvandsmagasin, vil være meget vanskelig at beskrive.



## Formål

Stimuleret reduktiv deklorering har været benyttet som oprensningsmetode på flere danske lokaliteter forurenet med klorerede opløsningsmidler, og der er opnået gode erfaringer fra især sandmagasiner.

Formålet med dette projekt har været at indsamle og sammenstille eksisterende erfaringer med anvendelse af *in situ* biostimuleret og bioaugmenteret reduktiv deklorering af klorerede opløsningsmidler i moræneler.

Udover at sammenstille eksisterende oprensnings erfaringer er der i projektet fokuseret på at opnå en større forståelse for oprensningsprocessen og dens styrende parametre. Til dette formål er der udviklet et modelværktøj, der beskriver effekten af oprensning med reduktiv deklorering i opsprækket moræneler. Værktøjet er afprøvet på 3 forurenede lokaliteter, og kan anvendes til at vurdere oprensningstiden for forskellige oprensningsscenarier.

- Erfaringer fra anvendelse af *in situ* stimuleret reduktiv deklorering i forurenede moræneler i Danmark er indsamlet og sammenstillet
- Et modelværktøj, der inddrager væsentlige processer til beskrivelse af stimuleret reduktiv deklorering, er udviklet
- Modelværktøjet er afprøvet på 3 forurenede lokaliteter til at vurdere tidshorisont og oprensningseffekt af stimuleret reduktiv deklorering

# Erfaringer med SRD

## Feltlokaliteter i Danmark

Erfaringsopsamlingen er udført for danske lokaliteter, hvor der er arbejdet med stimuleret reduktiv deklorering (SRD).

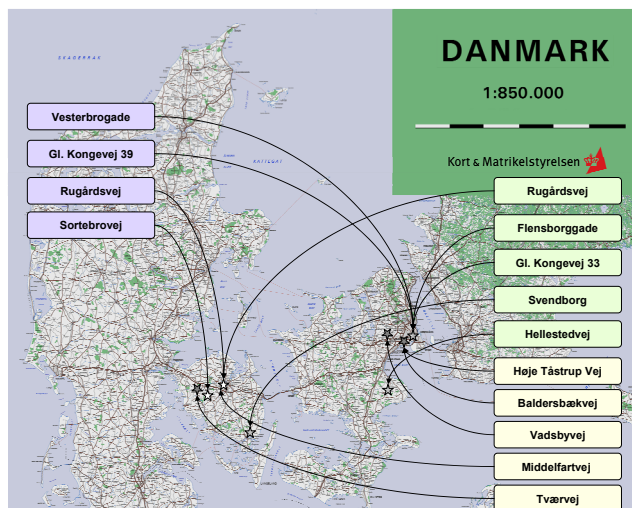
Lokaliteterne er udvalgt i samarbejde med danske regioner og med hjælp fra rådgivende ingeniørvirksomheder, som har stillet oplysninger til rådighed.

Feltlokaliteterne indeholdt i erfaringsopsamlingen er inddelt i 3 grupper:

- Gruppe 1: Lokaliteter, hvor SRD er under overvejelse som afværgeteknologi
- Gruppe 2: Lokaliteter, hvor SRD foregår i et underliggende magasin
- Gruppe 3: Lokaliteter, hvor SRD foregår i moræneler

Alle lokaliteterne er beliggende på Fyn eller Sjælland, og der er ikke opnået kendskab til egnede lokaliteter i Jylland eller resten af Danmark.

Der er udført fuldskalaoprensning på alle lokaliteterne i gruppe 2 og 3, med undtagelse af Rugårdsvej og Flensborggade. På Rugårdsvej er der udført pilotforsøg med oprensning i både moræneleret og det underliggende sandmagasin, og på Flensborggade er der udført pilotforsøg med oprensning i det primære magasin.



Geografisk placering af lokaliteterne, der indgår i erfaringsopsamlingen. Farverne markerer, hvilken gruppe lokaliteterne findes i. Gruppe 1: gul, Gruppe 2: grøn og Gruppe 3: lilla.

## Hvad er SRD?

Ved stimuleret reduktiv deklorering (SRD) stimuleres den mikrobielle nedbrydning af klorerede opløsningsmidler ved tilførsel af en organisk donor fx laktat eller emulgerede olier.

Hvis der er behov at tilsætte specifikke deklorerende bakterier kaldes det "bioaugmentering". Bakterierne anvender de klorerede opløsningsmidler som elektronacceptor ved den reduktive deklorering.

Oversigt over lokaliteterne, der indgår i erfaringsopsamlingen. Lokaliteterne er inddelt i tre grupper ud fra indsatsområdet for oprensningen. På lokaliteten Rugårdsvej 234-238 er der udført separate oprensningsprojekter for sekundært magasin (S) og moræneler (ML).

Gruppe	Indsatsområde	Feltlokalitet	Skala	Region
1	Ingen	Vadsbyvej 16A, Hedehusene	Ingen	Hovedstaden
1	Ingen	Baldersbækvej, Ishøj	Ingen	Hovedstaden
1	Ingen	Høje Tåstrupvej, Taastrup	Ingen	Hovedstaden
1	Ingen	Tværvej 3, Aarup	Ingen	Syddanmark
1	Ingen	Middelfartvej 126, Odense	Ingen	Syddanmark
2	Primært magasin	Gl. Kongevej 33, Vesterbro	Fuldskala	Hovedstaden
2	Sekundært magasin	Flensborggade 24, Vesterbro	Pilotskala	Hovedstaden
2	Primært magasin	Hellestedvej 22, Stevns	Fuldskala	Sjælland
2	Sekundært magasin	Industrigrund, Svendborg	Fuldskala	Syddanmark
2	Sekundært magasin	Rugårdsvej 234-238, Odense (S)	Pilotskala	Syddanmark
3	Moræneler	Vesterbrogade 116, Vesterbro	Fuldskala	Hovedstaden
3	Moræneler	Gl. Kongevej 39, Vesterbro	Fuldskala	Hovedstaden
3	Moræneler	Rugårdsvej 234-238, Odense (ML)	Pilotskala	Syddanmark
3	Moræneler	Sortebrovej 26, Tommerup	Fuldskala	Syddanmark

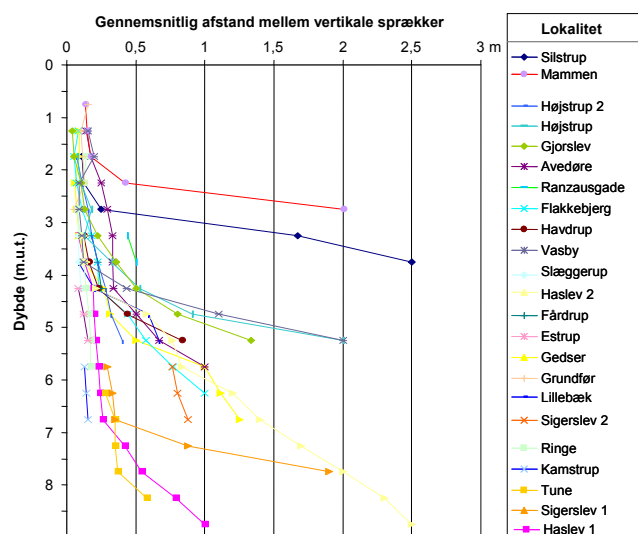
# Transport i moræneler

## Typer af moræneler

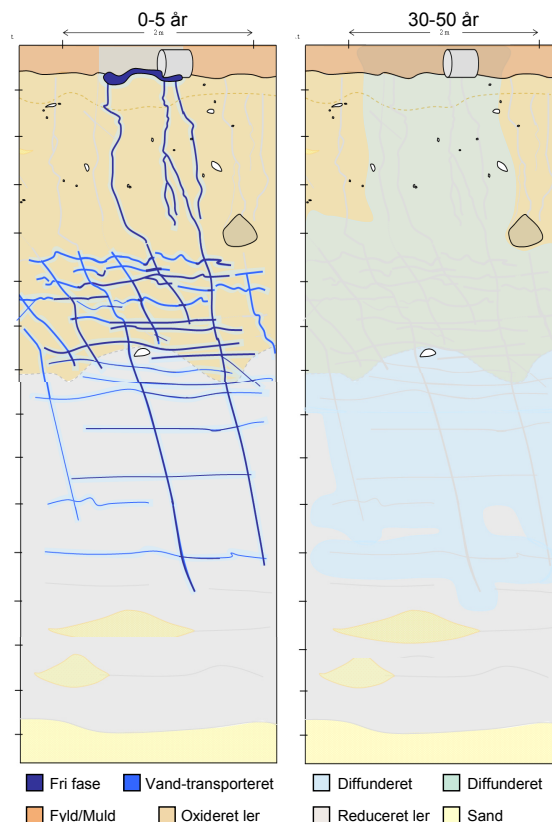
Sprækkeforekomsten er af stor betydning for at vurdere de styrende transportmekanismer i forurenede moræneler. Morænelerstyperne fundet på lokaliteterne indeholdt i erfaringsopsamlingen kan opdeles i henholdsvis bundmoræne og flydemoræne. Af disse er bundmoræne den type, der forventes at være mest opsprækket, mens flydemoræner typisk vil være mindre opsprækkede og have et højere indhold af sandslirer og -linser.

GEUS har undersøgt et antal danske morænelers lokaliteter for forekomsten af sprækker (sprækkeafstanden), og der ses en klar tendens til at tætheden af sprækker aftager i dybden.

Morænetype	Karakteristika
Bundmoræne (Int.: Basal till)	Subglaciale aflejringer: <ul style="list-style-type: none"><li>• Systematisk opsprækket</li><li>• Subhorizontale sprækker med nedadrettet hældning i isens bevægelsesretning</li><li>• Vertikale og subvertikale (<math>&lt;30^\circ</math>) sprækker vinkelret på isens bevægelser</li><li>• Vertikale sprækker langs med isens bevægelser</li></ul>
Flydemoræne (Int.: Flow till)	Supraglaciale aflejringer: <ul style="list-style-type: none"><li>• Usystematisk opsprækket</li><li>• Kan indeholde mange sandslirer/linser</li></ul>



Sammenhæng mellem sprækkeafstand og sprækkedybde for 13 danske lokaliteter. Det ses, at sprækkeafstanden generelt stiger med stigende dybde. Figuren er venligst udlånt af Knud Erik Klint, GEUS.



Figuren viser en konceptuel model for spredningen af klorerede opløsningsmidler i opsprækket moræneler som DNAPL og for efterfølgende opløsning og diffusion ind i ler-matrix.

## Transport af klorerede opløsningsmidler

Da klorerede opløsningsmidler er væsker, som er tungere end vand og ikke-blandbare med vand (DNAPL), vil de ved spild transporteres som en separat væskefase, som kan trænge ned under grundvandspejlet. I opsprækkede lavpermeable medier, som moræneler, vil de klorerede opløsningsmidler transporteres i sprækker, sandslirer og -linser i moræneleren, hvor residual fri fase og eventuelt mobil fri fase efterlades undervejs.

## Diffusion

Fra den fri fase (residual og mobil) sker en opløsning af de klorerede opløsningsmidler i porevand, hvorfra der sker diffusion ind i lermatrixen. I tynde sprækker kan den fri fase på relativt få år opløses helt, og forureningen træffes dermed overvejende på opløst og sorberet form i matrix.

For tykkere sprækker vil det tage væsentlig længere tid før den fri fase er opløst, da koncentrationsgradienten aftager over tid. Udvaskning og oprensning af forureningen kan tage lang tid, da den oftest vil være begrænset af langsom tilbagediffusion til sprækkerne.



# Stimuleret reduktiv deklorering

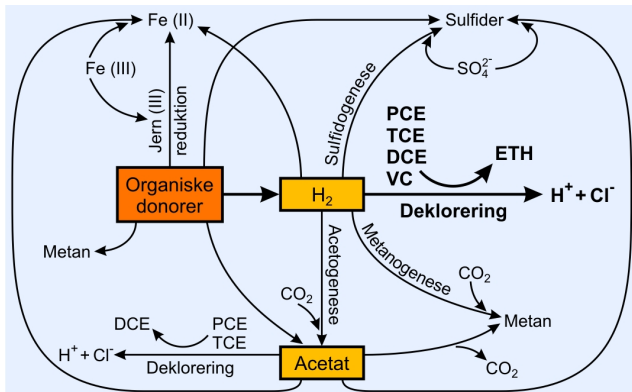
## SRD af klorerede ethener

Ved SRD stimuleres den mikrobielle nedbrydning af klorerede opløsningsmidler ved tilførsel af en organisk donor.

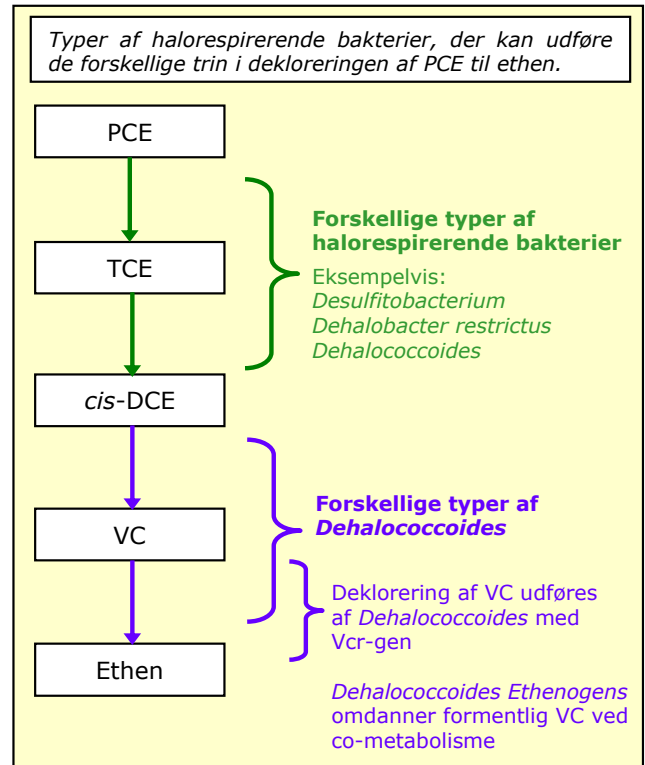
Reduktiv deklorering foregår kun under anaerobe forhold. Da forureningen med klorerede opløsningsmidler ikke i sig selv fører til anaerobe forhold er forudsætningerne for reduktiv deklorering ikke altid tilstede på forurenede lokaliteter. Stimulering af forholdene ved tilsætning af en organisk donor kan således være nødvendigt.

Omsætning af den tilsatte donor skaber gunstige forhold for den anaerobe dekloreringsproces i form af anaerobe redoxforhold, fermentering af donor med dannelse af brint til direkte brug i dekloreringsprocessen samt tilførsel af kulstofkilde til opretholdelse af mikrobiel aktivitet og vækst.

Under den reduktive deklorering fraspaltes et kloratom og erstattes med hydrogen. Ved en fuldstændig nedbrydning gentages denne proces sekventielt, indtil alle kloratomer er fraspaltet, og ethen er dannet.



Figuren viser processerne som stimuleres ved omsætning af den tilsatte elektrondonor



Ved bioaugmentering tilføres der, udover donor, også en bakteriekultur. Bioaugmentering udføres, hvis de specifikke bakterier, som er nødvendige for komplet nedbrydning til ethen ikke er tilstede, eller for at øge antallet af specifikke nedbrydere og dermed øge nedbrydningsraten.

En række forskellige halo-respirerende bakterier kan omdanne tetrachlorethen (PCE) til trichlorethen (TCE) og cis-dichlorethen (cis-DCE) via den reduktive dekloreringsproces. Men det er kun bakterier af typen *Dehalococcoides*, der kan udføre den videre deklorering af cis-DCE og vinylchlorid (VC). For at kunne deklorere vinylchlorid skal *Dehalococcoides* bakterien være bærer af genet vinylchloridreduktase (Vcr).

## Andre afværgeteknologier i moræner

**Opgravning og ex situ behandling:** Opgravning er mulig såfremt forureningen er forholdsvis terrænnær og ikke forefindes under bygninger eller på anden måde er utilgængelig for gravemaskiner. Efter afgravning behandles jorden ex situ, typisk ved mileudlægning før den deponeres.

**Kemisk oxidation (In situ chemical oxidation, ISCO):** Ved kemisk oxidation i moræner injiceres et oxidationsmiddel, som kan reducere de klorerede opløsningsmidler til CO<sub>2</sub> og vand. Mulige oxidationsmidler omfatter bl.a. permanganat, persulfat, hydrogenperoxid og ozon. Ved kemisk oxidation i forurenede moræner viser erfaringerne, at en meget stor del af det tilsatte oxidationsmiddel forbruges til at oxidere sedimentet, hvorfor der i praksis skal anvendes meget store mængder af oxidationsmidlet.

**Termisk oprensning:** Der findes overordnet set to forskellige teknikker til termisk oprensning af moræner: ISTD (*In situ* thermal desorption) og ERH (Electrical resistance heating). Ved ISTD sker der en opvarmning af moræneleren med varmeledning via elektriske varmelegemer nedsænket i specielle varmeboringer. Herved overgår de klorerede opløsningsmidler til gasfase og kan opsamles ved vakuumelekstraktion. Den opsamlede luft renses efterfølgende med aktivt kul. Ved ERH tilføres strøm til jorden via et antal elektroder, og jordens naturlige elektriske modstand udnyttes til at opvarme jorden. Som ved ISTD opsamles dampene og renses efterfølgende.

Termisk oprensning med damp er ikke velegnet som afværgeteknologi i moræner.



# Model for reduktiv deklorering

## Reduktiv deklorering af klorerede ethener

Ved den reductive deklorering fraspaltes kloratomer sekventielt og erstattes med hydrogen. Processen foregår kun under anaerobe forhold og udføres af halorespirerende bakterier, som udnytter de klorerede stoffer som elektronacceptorer og brint som elektrondonor. Fuldstændig reduktiv deklorering af PCE til ethen sker via TCE, DCE (primært cis-DCE) og VC.

Den matematiske model til beskrivelse af den reductive deklorering i det udviklede modelværktøj beskrives i det følgende.

## Monod kinetik

Den sekventielle reductive deklorering af klorerede ethener er en kompleks proces, der bedst beskrives matematisk med Monod kinetik. Monod kinetik inddrager koncentrationen af de specifikke nedbryderbakterier samt deres vækst. Nedbrydningsraten,  $r_i$  [ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ], for de klorerede ethener har således følgende generelle form:

$$r_i = \frac{\mu_i \cdot X / Y \cdot C_i}{C_i + K_i}$$

hvor

$C_i$  = Koncentration af kloreret ethen  $i$  [ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]

$\mu_i$  = Den maksimale vækstrate af  $i$  [ $\text{d}^{-1}$ ]

$X$  = Biomassekoncentration [celler  $\cdot \text{L}^{-1}$ ]

$Y$  = Udbyttekonstant [celler  $\cdot \mu\text{mol}^{-1}$ ]

$K_i$  = Halvmætningskonstanten for  $i$  [ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]

Den sekventielle nedbrydning beskrives ved et sæt af koblede differentialligninger, der udtrykker, at nedbrydning af et kloreret ethen  $i$  medfører produktion af nedbrydningsproduktet  $i+1$ :

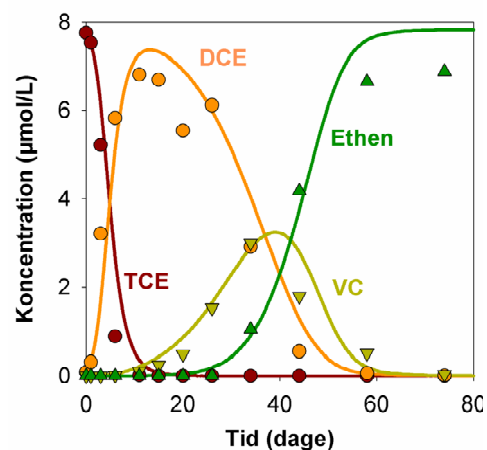
$$\frac{dC_i}{dt} = -r_i + r_{i+1}$$

## Modelparametre

I litteraturen er der fundet sandsynlige intervaller for værdien af de indgående parametre i nedbrydningsmodellen ( $\mu_i$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $K_i$ ). Ved hjælp af parameteroptimering er det bedste fit mellem eksperimentelle data og modeldata bestemt ved at variere parameterværdierne indenfor disse intervaller. De benyttede eksperimentelle data stammer fra laboratorieforsøg med stimuleret nedbrydning udført på DTU Miljø.

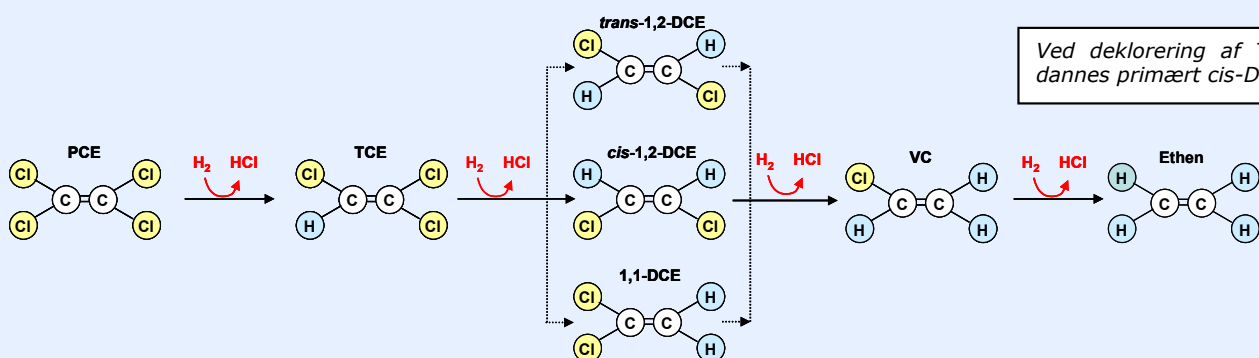
## Kompetitiv inhibering

I nedbrydningsmodellen skelnes der mellem to forskellige bakteriekulturer - dels en kultur, der nedbryder PCE og TCE og dels en kultur, der nedbryder DCE og VC. Der tages højde for kompetitiv inhibering - dvs. at bakterierne foretrækker at nedbryde det mest klorerede stof, da de får højst energiuudbytte heraf. De anvendte inhiberingskonstanter er baseret på litteraturværdier.



Figuren illustrerer den sekventielle nedbrydning af TCE via DCE og VC til ethen. De fuldt optrukne linjer viser de modelberegnete resultater, mens målepunkterne viser data fra laboratorieforsøg, hvor nedbrydning er stimuleret ved tilsætning af elektrondonor (laktat) og bakteriekultur (KB-1). Der ses god overensstemmelse mellem modelresultater og faktiske koncentrationer.

Reduktiv deklorering af PCE sker ved en trinvis substitution af et kloratom med hydrogen.



# Nedbrydning af 1,1,1-TCA

## Klorerede ethaner

1,1,1-Trichlorethan (1,1,1-TCA) er ligesom klorerede ethener en hyppigt forekommende forureningskomponent på lokaliteter, hvor der har været industriel aktivitet. Ofte findes de klorerede ethaner som blandingsforurening sammen med klorerede ethener.

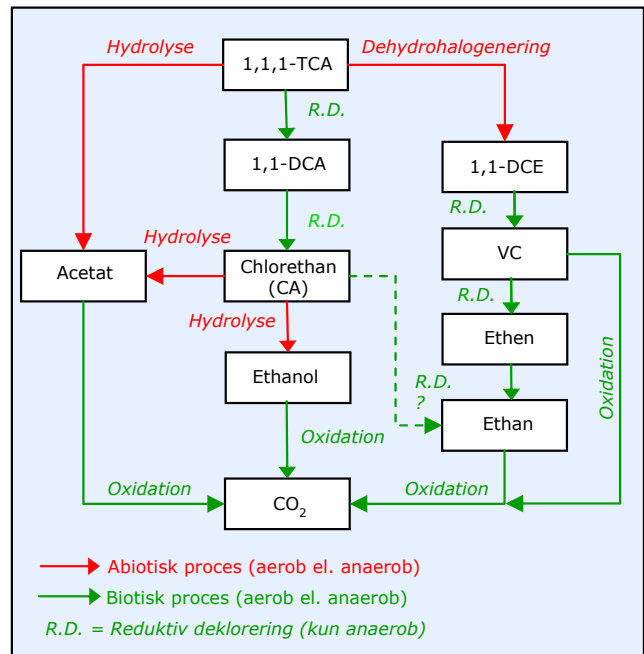
Erfaringerne med *in situ* oprensning af klorerede ethaner er endnu meget sparsomme både i Danmark og i udlandet, men der har indenfor de seneste år været udført en række treatabilityforsøg for at belyse potentialet for at oprense 1,1,1-TCA ved hjælp af stimuleret reduktiv deklorering.

## Nedbrydningsveje for 1,1,1-TCA

Ved reduktiv deklorering af 1,1,1-TCA dannes 1,1-DCA som kan dekloreres videre til CA. Deklorering af CA til ethan er en teoretisk biologisk nedbrydningsvej, mens abiotisk nedbrydning af CA er mere sandsynlig. Nedbrydningen af CA er yderst vigtig, da CA er kræftfremkaldende.

På anaerobe lokaliteter forurenet med 1,1,1-TCA ses ofte, at en naturlig deklorering til 1,1-DCA er foregået. 1,1-DCA kan derfor findes i højere koncentrationer end 1,1,1-TCA.

Abiotisk nedbrydning af 1,1,1-TCA kan ske ved hydrolyse til acetat eller dehalogenering til 1,1-DCE. 1,1-DCE er observeret på lokaliteter med 1,1,1-TCA forurening. Acetat, som kan forventes dannet i større andel end 1,1-DCE ved abiotisk omsætning af 1,1,1-TCA, bliver der sjældent analyseret for. Acetat kan endvidere optræde som nedbrydningsprodukt fra andre organiske stoffer.



For CA er abiotisk hydrolyse til acetat eller ethanol den mest sandsynlige nedbrydningsvej.

## Bioaugmentation

1,1,1-TCA kan ved en halo-respiratorisk proces dekloreres til CA via 1,1-DCA. Processen udføres af bakterien TCA1, som er nært beslægtet med *Dehalobacter restrictus*. TCA1 anvender brint som elektron-donor og 1,1,1-TCA som elektronacceptor.

Kommercielle bakteriekulturer, som udbydes til bioaugmentation ved 1,1,1-TCA forurening, omfatter ACTIII og KB-1 Plus (SiREM) samt BCI-a (Bio-remediation Consulting Inc.). KB-1 Plus består af 50% ACTIII og 50% KB-1 og anbefales ved blandingsforureninger af 1,1,1-TCA og klorerede ethener.

## Eksempler på danske lokaliteter med 1,1,1-TCA forurening

### Baldersbækvej:

Forureningen i kildeområdet i moræneler består af 1,1,1-TCA og PCE. Nedbrydning til 1,1-DCA, CA, TCE, cis-DCE og VC er observeret i borer i kildeområdet. I forureningsfanen i det sekundære sandmagasin dominerer 1,1-DCA og PCE/TCE. Den naturlige nedbrydning af 1,1,1-TCA synes derfor mere fremskreden end nedbrydningen af PCE. Der er desuden observeret forhøjede 1,1-DCE koncentrationer, hvilket tyder på, at der udover reduktiv deklorering af 1,1,1-TCA også sker abiotisk nedbrydning. Der er hverken observeret ethan- eller ethendannelse i magasinet. Redoxforholdene i sandmagasinet er jern- til sulfatreducerende og der findes et relativt højt antal *Dehalobacter* i kildeområdet.

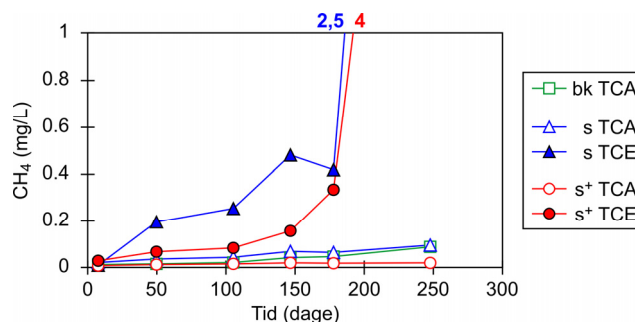
### Vadsbyvej:

Forureningen består af 1,1,1-TCA og PCE/TCE. De observerede nedbrydningsprodukter i det undersøgte kildeområde er 1,1-DCA, CA, henholdsvis cis-DCE, VC og ethen. Redoxforholdene i kildeområdet er sulfatreducerende til methanogene, mens de i andre områder er nitratreducerende. I forureningsfanen i det sekundære sandmagasin dominerer 1,1-DCA og VC. Abiotisk nedbrydning er observeret, men vurderes at være af lille betydning i forhold til den biologiske nedbrydning. I kildeområdet ses et forholdsvis højt antal *Dehalobacter* såvel som *Dehalococcoides* med Vcr-genet.

## Treatabilityforsøg med 1,1,1-TCA i moræner

Treatabilityforsøgene med 1,1,1-TCA fra Vadsbyvej viser, at den anvendte donor, laktat, fermenteres hurtigt til propionat og acetat. Den videre omsætning af propionat er langsommere end set i forsøg med klorerede ethener. Jern og sulfat reduceres, men methandannelsen er lille ved tilstedeværelse af 1,1,1-TCA i høj koncentration. Det formodes derfor, at 1,1,1-TCA har en inhibererende virkning på de methanogene bakterier. Denne inhibererende virkning er velbeskrevet i litteraturen.

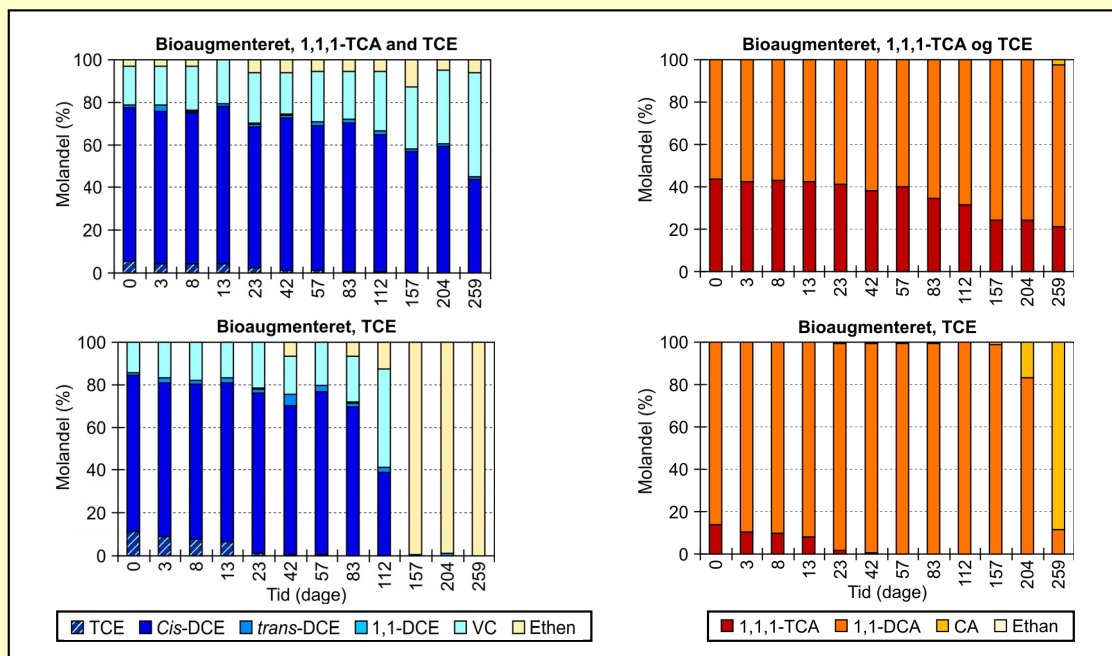
Delvis nedbrydning af 1,1,1-TCA til 1,1-DCA er observeret i alle biotiske flasker fra Vadsbyvej kildeområde. Nedbrydning af 1,1,1-TCA sker kun langsomt, og ved den videre nedbrydning ophobes CA.



Figuren viser methandannelsen i flasker repræsenterende kildeområdet på Vadsbyvej. Det ses, at 1,1,1-TCA inhiberer dannelsen af methan. Koncentrationen for punkter som er højere end y-aksens maksimum er givet over graferne. bk: biotisk kontrol, s: stimuleret flaske, s+: bioaugmenteret flaske; TCA, TCE: angiver hvilke stoffer der tilsat flasken.

## Bioaugmenteret nedbrydning af 1,1,1-TCA på Vadsbyvej

1,1,1-TCA omsættes som nævnt til 1,1-DCA. Videre omsætning af 1,1-DCA til CA er alene observeret indenfor 10 mdr. i bioaugmenterede flasker med lav initial 1,1,1-TCA koncentration på ca. 500 µg/L (TCA ikke tilsat). Omsætningen til CA skete efter 1,1,1-TCA var helt omsat og samtidig med en kraftig stigning i methanproduktion. 1,1,1-TCA virker muligvis inhibererende for omsætningen af 1,1-DCA. TCE er komplet omsat til ethen i alle biotiske flasker undtagen bioaugmenterede flasker tilsat 1,1,1-TCA til højt koncentrationsniveau (5000 µg/L). 1,1,1-TCA virker tilsyneladende ikke altid væsentligt inhibererende for nedbrydningen af klorerede ethener. Der ses ingen omsætning af CA i løbet af forsøgsperioden.



- Treatabilityforsøgene viser at 1,1,1-TCA nedbrydes biotisk til 1,1-DCA når forholdene er stærkt anaerobe
- Nedbrydningen af 1,1,1-TCA går meget langsomt og stimulering med donor og bioaugmentation har kun begrænset effekt i områder, hvor der allerede sker nedbrydning
- Nedbrydning af 1,1-DCA til CA sker tilsyneladende først, når 1,1,1-TCA er omtrent komplet nedbrudt og forholdene er stærkt anaerobe. CA ophobes og SRD er derfor ikke umiddelbart egnet som afværge for klorerede ethaner

# Modelværktøj til vurdering af

## Formål med model

Modelværktøjet, som er opsat i programmet Comsol Multiphysics, kan anvendes til at vurdere oprensningseffekten over tid for SRD som afværgeteknologi i opsprækket moræneler. Sammenholdt med oprensningsmålet for afværgeren kan tidsrammen for den ønskede oprensning estimeres.

Følgende resultater kan beregnes som funktion af tid ved hjælp af modellen:

- Forureningskoncentrationer i kildeområdet
- Tilbageværende forureningsmasse i kildeområde
- Forureningsflux til underliggende magasin

Resultaterne fra kildemodellen kobles med en grundvandsmodel, hvorved de resulterende forureningskoncentrationer i et underliggende grundvandsmagasin kan estimeres.

## Modellens opbygning

Modellen kombinerer en række processer til beskrivelse af udsivningen af forurening fra opsprækket moræneler:

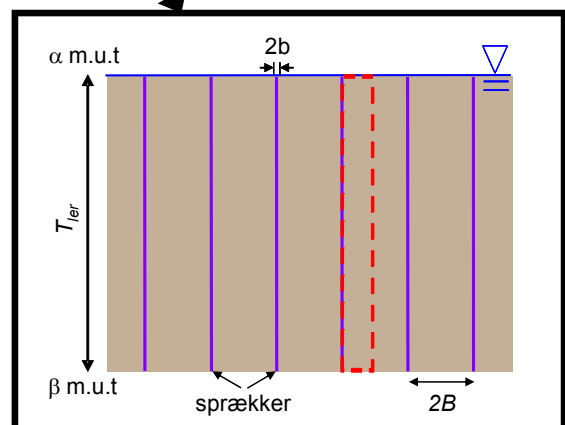
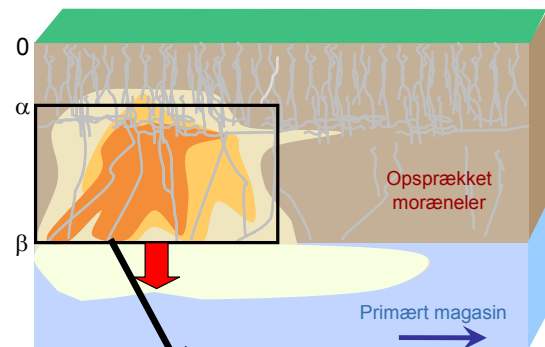
- Diffusion af forurening fra lermatrix til sprække
- Sekventiel nedbrydning af klorerede ethener i valgte nedbrydningszoner
- Forureningstransport i vertikale sprækker
- Opblanding og transport i grundvandsmagasin under forureningskilden

Som udgangspunkt kan forureningsfordelingen i kildeområdet være uniform eller zoneopdelt.

## Konceptuel geologisk model

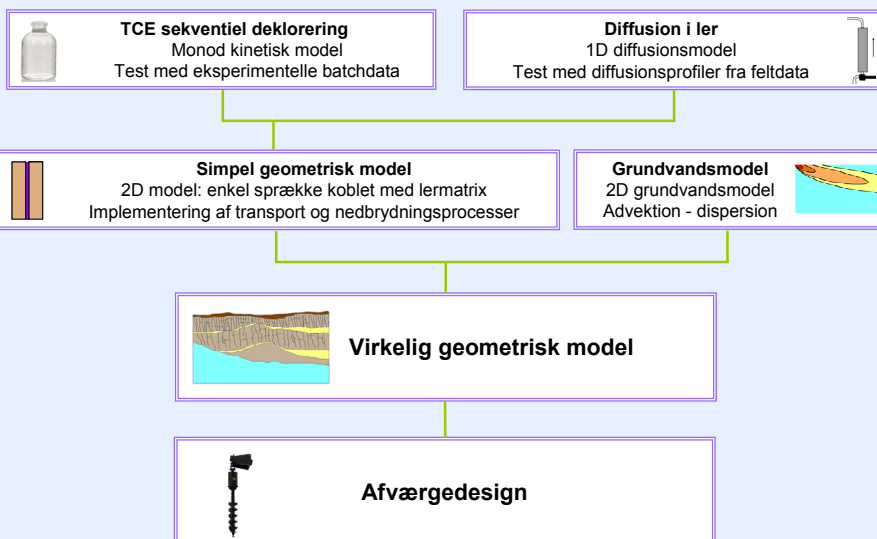
Den virkelige geologi på lokaliteten overføres til modellen. Sprækkenetværket simplificeres og karakteriseres ved hjælp af to parametre:

- Sprækkeafstanden ( $2B$ ): Afstanden mellem vertikale sprækker, der går hele vejen ned til magasinet
- Sprækkebredde ( $2b$ ): Diameteren af sprækkerne



Ud fra den virkelige sprækkegeologi opstilles en meget forsimplet konceptuel model for fordelingen af sprækker i det forurenede moræneler. Den stiplede røde boks viser det anvendte modeldomæne for kildemodellen, som antages uniformt omkring sprækken.

Koncept for opstilling af modelværktøjet til beskrivelse af SRD som afværgeteknologi i moræneler



# oprensningstider og -effekt

## Modelparametre

Til modelberegningerne kræves en række parametre til at beskrive de geologiske og hydrogeologiske forhold. Derudover anvendes en række stofspecifikke værdier til at beskrive forureningsstofferne evne til at diffundere og sorbere.

Endelig skal modellen anvende parametre til at beskrive den mikrobielle nedbrydning.

Nogle af parametrene vil kunne bestemmes lokalt på lokaliteten eller i laboratorium, mens andre må vurderes ud fra erfaringsværdier fx for sprækkeafstande i moræneler.

## Resultater: Kildemodel

Med modellen kan koncentrationsprofilet i modeldomænet, som dækker den halve afstand mellem 2 sprækker beregnes. Modelresultatet viser hvorledes forureningen med tiden diffunderer tilbage ud i sprækken, hvorfra det transporteres til grundvandet. Desuden tager modellen højde for forureningsfjernelse ved sekventiel nedbrydning – dette kan enten antages at foregå i hele matrix eller i nedbrydningszoner i forskellige dybdeintervaller afhængig af den oprensningssituation, der simuleres.

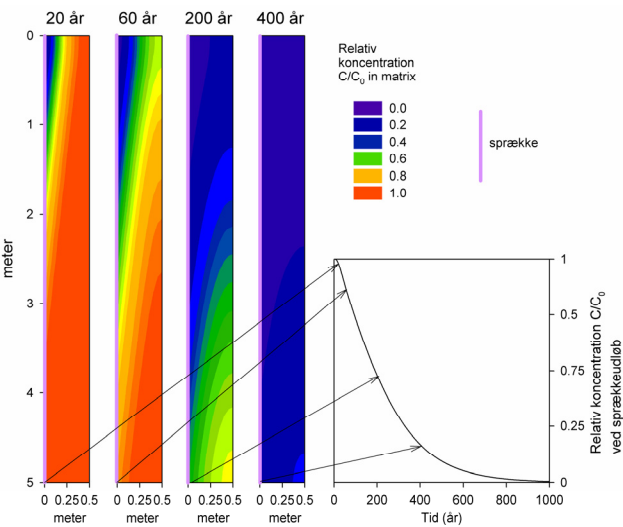
Ved at summere resultatet for det totale antal sprækker fås den samlede forureningsflux ud af moræneleren. Det kan endvidere beregnes, hvorledes fluxen er sammensat – dvs. koncentrationerne af de enkelte klorerede ethener kan estimeres.

Oversigt over parametre, der benyttes i kildemodellen samt hvorledes de bestemmes. L: Litteratur/erfaringsværdier, F: Bestemmes i felt/laboratorium og B: Beregnes ud fra øvrige parametre.

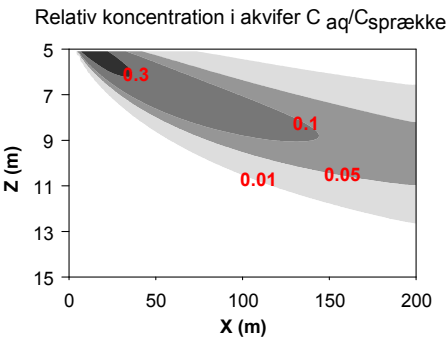
	Parameter	Hvordan er parameteren bestemt?
Geologi og hydrogeologi	Vertikal hydraulisk gradient $I_v$ [m/m]	F
	Bulk hydraulisk konduktivitet $K_b$ [m/s]	F/L
	Sprækkeafstand $2B$ [m]	L
	Sprækkebredde $2b$ [ $\mu$ m]	B: Beregnes ud fra $2B$ og $K_b$
	Transporthastighed i sprække $v_f$ [m/y]	B: Beregnes ud fra $2B$ , $2b$ , $K_b$ og $I_v$
Transport i matrix	Matrix porøsitet $\phi$	F/L
	Bulk densitet $\rho_b$ [kg/L]	F/L
	Tortuositet $\tau$	L
	Dispersivitet i sprække [m]	L
	Diffusionskoefficienter i fri luft $D^*$ [ $m^2/y$ ]	L
	Sorptionskoefficienter $K_d$ [L/kg]	F/L
Biogeo-kemiske parametre	Maksimal vækstrate $\mu_i$ [1/d]	L
	Udbyttekonstanten $Y$ [celler/ $\mu$ mol]	L
	Biomassekoncentration $X$ [celler/L]	F/Specifikationer fra forhandler

## Resultater: Grundvandsmodel

Den beregnede forureningsflux fra moræneleren anvendes som input til grundvandsmodellen, som estimerer de forventede forureningskoncentrationer i grundvandet. Til dette anvendes yderligere hydrogeologiske parametre for grundvandsmagasinet såsom hydraulisk konduktivitet, hydraulisk gradient samt dispersionsparametre.



Figuren viser et eksempel på et koncentrationsprofil i lermatrixen efter hhv. 20, 60, 200 og 400 år. Den resulterende forureningskoncentration i sprække-udløbet, som anvendes til at beregnes massefluxen til akviferen er vist på grafen til højre.



Ved kobling med grundvandsmodellen kan forureningskoncentrationer i grundvandet bestemmes som funktion af dybde og afstand fra den nedsivende forureningsflux. Figuren viser de relative forureningskoncentrationer i grundvandet i forhold til koncentrationerne ved udløbet af sprækkerne.



# Forureningsundersøgelser og

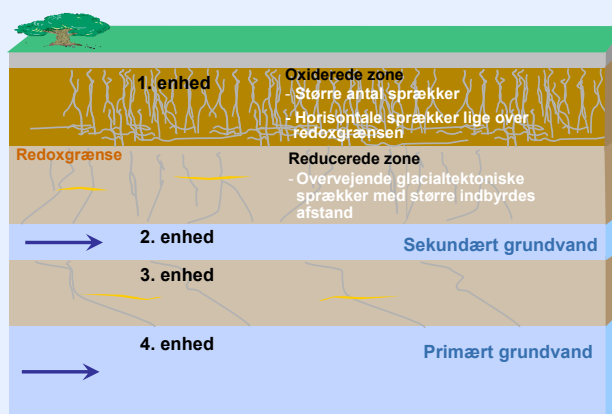
## Geologisk karakterisering

Ved den geologiske karakterisering på en lokalitet, hvor SRD overvejes som afværgeteknologi, kan der med fordel foretages en mere vidtrækkende geologisk karakterisering af de enkelte geologiske enheder med fokus på forekomsten af sprækker samt sandslirer og -linser.

For en terrænnær morænelersenhed (1. enhed) kan en geologisk vurdering af morænelerstypen (fx bundmoræne eller flydemoræne) foretages ved at sammenholde regionale kort over jordarter, terrænhøjder og geomorfologi.

På lokal skala er det væsentligt at inddrage sandslirer og naturlige frakturer observeret ved udførelsen af borer i den geologiske tolkning. Denne information kan forbedres ved at bore med kopbor eller udtage intakte kerner.

Redoxgrænsen betegner overgangen fra oxideret til reduceret sediment og kan ofte betragtes ved et farveskift fra brunt til gråt. Over redoxgrænsen forefindes der typisk et tæt sprækkenetværk skabt af plantevækst og årstidsvariationer samt et større antal horisontale sprækker lige over redoxgrænsen. Sprækker under redoxgrænsen er derimod opstået som følge af isens bevægelser (glacialtektoniske sprækker).



Konceptuel geologisk model for 4 karakteriserede enheder med angivelse af forventet sprækkenetværk.

## Hydrogeologisk karakterisering

Potentialeforholdene i de forskellige magasiner er væsentlige at fastlægge. Derudover er det væsentligt at undersøge, om der er hydraulisk kontakt mellem magasinerne fx ved pumpetests. Til modelberegninger af forureningsfluxen er det endvidere nødvendigt at have kendskab til styrende parametre for vandbalancen herunder hydrauliske ledningsevner (både for magasiner og moræneler) samt vertikale gradienter mellem magasiner. En anden vigtig parameter er infiltrationens størrelse, som kan skønnes ud fra nettonedbøren og befæstningsgraden i det forurenede område. Såfremt der kan forekomme afstrømning til overfladevand har dette også betydning for den samlede vandbalance.

Overordnet set bør fokus være på at opnå et samlet billede af den lokale hydrogeologi, som inkluderer alle magasiner. Til dette formål kan det være fordelagtigt at inddrage information om forureningsspredningen på lokaliteten i fortolkningen.

## Forureningsudbredelse og -mængde

Forureningsafgrænsning af jordforurening i moræneler kan foretages både ved hjælp af kvalitative metoder (fx PID) og ved udtagning af jordprøver til analyse. Ud fra afgrænsningen er det muligt at estimere de tilstedeværende forureningsmængder. Denne beregning vil dog typisk være behæftet med store usikkerheder grundet det lave antal af jordprøver, der ligger til grund for beregningen. For at opnå mere sikre estimater er det nødvendigt med en højere boringstæthed i det forurenede område. Dette gør det muligt at inddrage områder i koncentrationsintervaller, som kan benyttes ved masseopgørelsen.

En anden kilde til usikkerhed er, at der ofte ikke er kendskab til om den udtagne jordprøve repræsenterer lermatrix, sandslire eller sprække. For at kunne vurdere dette, skal jordprøverne udtages fra intakte kerneprøver.

Som supplement til PID- og jordprøver kan der anvendes MIP-sonderinger, da disse giver en mere detaljeret beskrivelse af forureningsfordeling over dybden.

Geologisk karakterisering af morænelersenheder på udvalgte lokaliteter i erfaringsopsamlingen

Lokaliteter	Sortebrovej	Vesterbro	Rugårdsvej	Hellestedvej
Dannelsesmiljø	Morænelandskab med dødstopografi	Morænelandskab	Moræneflade med eroderede smeltevandskanaler	Moræneflade med eroderede smeltevandskanaler
Redoxgrænse [m.u.t.]	2-10	2-6	3-6	3-5
Karakterisering af moræneler	1. enhed: 14 m flydemoræne; 3. enhed: 0-14 m bundmoræne	3. enhed: 8 m bundmoræne; 5. enhed: 5 m bundmoræne	1. enhed: 7 m bundmoræne	1. enhed: 10 m bundmoræne

# forundersøgelser før SRD

## Fri fase

I morænelersaflejringer træffes fri fase i forbindelse med sandslirer og frakturer, da NAPL ikke migrerer ind i selve lermatricen. Tilstedeværelsen af fri fase vurderes typisk ud fra fugacitetsberegninger af porevandskoncentrationen, som sammenlignes med stoffets vandopløselighed. Denne metode er dog behæftet med usikkerheder, da udgangspunktet er en jordprøve, som det ikke vides hvad repræsenterer (matrix/sprække/sandslire).

Ud fra de betragtede erfaringer synes der at mangle metoder til at vurdere tilstedeværelsen af fri fase på forurenede lokaliteter.

## Forundersøgelser

Med forundersøgelser forstås undersøgelser på lokaliteten, som er hæftet direkte på den valgte afværgemetode samt laboratorieforsøg.

Erfaringsopsamlingen viste, at der generelt udføres mange forundersøgelser, der belyser nedbrydningsforholdene på lokaliteten. Disse kombineres på nogle af lokaliteterne med tests af frakturerings- og injektionsmetoder.

## Vurdering af nedbrydning

Mens en række forskellige dehalospirerende bakterier kan udføre dekloreringsprocessen fra PCE eller TCE til cis-DCE, er det kun bakterier af typen *Dehalococcoides*, der er i stand til at omdanne cis-DCE til VC og videre til ethen. Det er derfor væsentligt at undersøge, om disse bakterier er tilstede, eller om det er nødvendigt at bioaugmentere.

Udover at bestemme koncentrationen af *Dehalococcoides* i vandprøver er der på 3 lokaliteter yderligere analyseret for antallet af *Dehalococcoides*, som bærer det specifikke gen **vinylchlorid-reduktase (Vcr)**, som er en forudsætning for at VC kan omsættes via reduktiv deklorerings.

Ved **isotopfraktionering** kan den naturlige nedbrydning af klorerede opløsningsmidler dokumenteres ved at betragte ændringen i forholdet mellem de stabile kulstofisotoper  $^{12}\text{C}$  og  $^{13}\text{C}$ .

**Redoxforholdene** i behandlingsområdet er vigtige at kende i forhold til at dimensionere mængden af substrat og varigheden af oprensningen. Anaerobe forhold er afgørende for, om SRD kan lade sig gøre.

**Treatabilityforsøg** med forurenat sediment fra lokaliteten udføres ofte i forbindelse med forundersøgelser til SRD. Her undersøges det om den ønskede omsætning kan ske i laboratorieforsøg med og uden bioaugmentering.

Samlet set udføres der altså en række forundersøgelser, der alle har til formål at vurdere nedbrydningsforholdene. På baggrund af de opnåede erfaringer med SRD kan det konkluderes, at der ikke er behov for at lave treatabilityforsøg medmindre, der er specifikke forhold, der begrunder det. Dette kunne eksempelvis være tilstedeværelse af andre forureninger, som kan hæmme den reduktive deklorerings fx klorerede ethaner eller freon.

Oversigt over forundersøgelser foretaget på de 4 lokaliteter, hvor SRD er igangsat, samt for Vadsbyvej, hvor SRD overvejes.

	Gl. Kongevej 39	Vesterbrogade	Sortebrovej	Rugårdsvej (ML)	Vadsbyvej
<b>Nedbrydningsforhold</b>					
Redoxforhold og nedbrydningsprodukter	X	X	X	X	X
Isotopfraktionering			X	X	X
Analyse for <i>Dehalococcoides</i>	X	X	X	X	X
Analyse for <i>Dehalococcoides</i> med Vcr gen			X	X	X
Treatabilityforsøg	X	X	X	X	X
Pilotskalanedbrydningsforsøg	X	X	X	X	
<b>Fraktureringsforsøg</b>					
Hydraulisk frakturering			X	X	X
Pneumatisk frakturering					X
Geoprobeinjektion	X	X			X
<b>Injektionsforsøg</b>					
Injektion under tryk i traditionel boring				X	
Injektion ved gravitation i trad. boring			X		

- Det er vigtigt at opnå en god forståelse for geologi og hydrogeologi med vægt på beskrivelse af sprækker, sandlinser og slirer
- En mere sikker bestemmelse af forureningsmængden i kildeområdet kræver, at der laves flere boringer i det forurenede område end der er praksis for
- Treatabilityforsøg i laboratorium er ej nødvendige med mindre særlige forhold på lokaliteten begrunder det

# Oprensningserfaringer i Danmark

## Valg af elektrondonor og bakteriekultur

Det er valgt at tilsætte langsomt omsættelige elektrondonorer på de 3 lokaliteter, hvor fuldskalaoprensning er foregået, henholdsvis økologisk melasse (Gl. Kongevej og Vesterbrogade) og emulgeret sojabønneolie (Sortebrovej).

En langsomt omsættelig donor forventes at have en længere levetid, hvilket er fordelagtigt i leraflejringer, hvor spredningen af donor ind i matrix er diffusionsstyret og dermed også langsom.

Donormængden fastsættes ved overslagsberegninger af det støkiometriske forbrug til reduktion af naturligt tilstedeværende elektronacceptorer (ilt, nitrat, sulfat, jern mv.) samt de klorerede opløsningsmidler, der fungerer som elektronacceptorer i den reductive deklorering. De mindst reducerede forhold fandtes på Gl. Kongevej, hvilket afspejles i den høje donormængde set i forhold til de øvrige lokaliteter.

På alle 3 lokaliteter er der bioaugmenteret. Den tilsatte bakteriemængde er i alle tilfælde baseret på leverandørens anbefalinger og varierer fra  $4 \cdot 10^8$  til  $12 \cdot 10^8$  celler pr.  $m^3$  forurenede moræneler. På Gl. Kongevej og Vesterbrogade er der benyttet en deklorerende kultur fra firmaet BioClear, mens der på Sortebrovej er benyttet KB-1 kultur fra SiREM.

## Injektionsstrategi

På Sortebrovej er der anvendt injektion med gravitation, og til dette formål er der etableret et omfangsrigt net af injektionsboringer i kildeområdet. På Gl. Kongevej og Vesterbrogade, hvor der er foretaget direkte sondeinjektion under tryk med Geoprobe, er boringerne derimod ikke permanente. Der er på disse lokaliteter injiceret for hver 25 cm's dybde.

Tætheden af injektionsboringerne er vurderet ud fra den forventede influensradius på baggrund af forundersøgelserne.

På Sortebrovej er det valgt at injicere donor og bakterier i en bufferzone i et sekundært sandmagasin under moræneleren.

Der er forskel på hvorledes bakteriekulturer injiceres: KB-1 kulturen tilsættes som pulsinjektion i høj koncentration, mens BioClear kulturen er mindre koncentreret og injiceres iblandet substratet.

Grundet usikkerheder om oprensningsprocessens forløb og donorens levetid, overvejes det på alle lokaliteter at geninjicere substrat såfremt det på baggrund af monitoringsresultaterne vurderes nødvendigt.

## Effekt af oprensning

Monitoringsresultater fra måling af redoxparametre, NVOC, fede syrer, specifikke bakterier og klorerede opløsningsmidler i vandfasen tyder på at udviklingen i den anaerobe reductive deklorering forløber som forventet. Dog findes der stadig flere problemstillinger, som ikke er belyst, herunder effekten af oprensningen i lermatricen og udviklingen af reaktionszoner i lermatricen.

Ved pilotforsøget på Rugårdsvej, sås en udvikling af reaktionszoner i matrix med en udstrækning på ca. 5 cm omkring de horisontale sprækker, der injiceredes i. På Sortebrovej er der 2 år efter injektion observeret reaktionszoner med en udstrækning på ca. 2 cm omkring de naturlige sandslirer.

For at følge oprensningen af morænelersmatricen er det nødvendigt at monitorere på kerneprøver, hvilket for fuldskalaoprensningerne indtil videre kun er gjort på Sortebrovej.

*Karakteristika for fuldskalaoprensninger med SRD på morænelerslokaliteter.*

Lokaliteter	Gl. Kongevej	Vesterbrogade	Sortebrovej
Forurenede areal [ $m^2$ ]	140	60	2100
Injektionsmetode	Geoprobe	Geoprobe	Gravitation
Injektionsdybder [m.u.t.]	2-7	2-8	10-20
Forventet influensradius [m]	0,75	0,75	4-5
Afstand mellem injektioner [m]	4	2	8
Elektrondonor	Melasse	Melasse	Emulgeret sojabønneolie (EOS)
Tilsat donormængde ( $kgH_2$ pr. $m^3$ forurenede moræneler)	0,19	0,07	0,08
Bakteriekultur	BioClear kultur	BioClear kultur	KB-1
Tilsatte bakterieceller pr. $m^3$ forurenede moræneler	$11,8 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^8$	$9,5 \cdot 10^8$

# Injektion i moræner

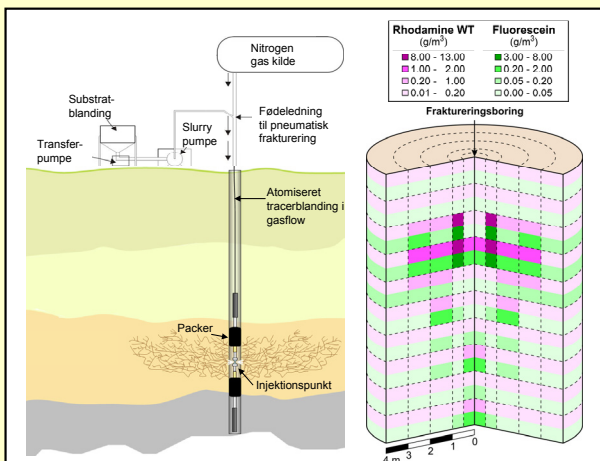
## Frakturerings- og injektionstests på Vadsbyvej

På Vadsbyvej er tre injektionsmetoder til forbedring af oprensning i moræner afprøvet med injektion af sporstoffer:

- Pneumatisk frakturering
- Hydraulisk frakturering
- Direkte sondeinjektion med Geoprobe

**Pneumatisk frakturering** sker ved injektion af luft eller nitrogengas, hvorved der skabes et finmasket netværk af meget smalle sprækker (0,5-1 mm) i en lavpermeabel aflejring. Sprækkernes levetid er kort (< 1år), da de med tiden lukkes til grundet jordtrykket.

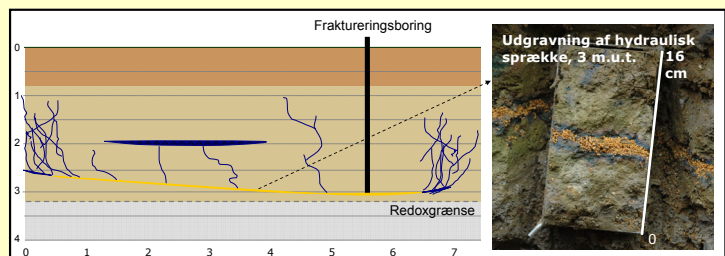
Afprøvning af metoden under danske forhold har vist, at pneumatisk sprækker hovedsageligt dannes i forbindelse med naturlige sprækker og at sporstofferne spredes indenfor en radius på 2 meter fra fraktureringsboringen.



(v) Principskitse for pneumatisk frakturering

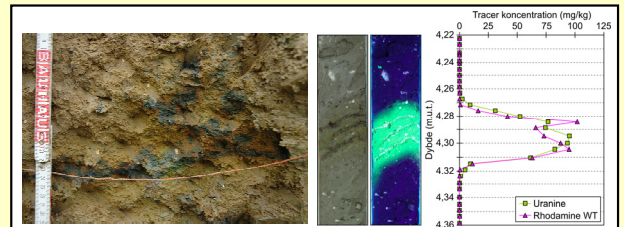
(h) Fordeling af de injicerede sporstoffer over dybden og afstand fra fraktureringsboringen

**Hydraulisk frakturering** betegner en metode, hvor der induceres sprækker ved at pumpe sand opslemmet i fraktureringsvæske ind ved bestemte dybder. Ideelt set skabes en horisontal cirkelformet fraktur med en forventet tykkelse på ca. 2 cm. Ved afprøvningen af metoden fandtes spredningsretning, størrelse og tykkelse af frakturerne at variere for de forskellige dybder. I modsætning til de øvrige fraktureringsmetoder er der ved hydraulisk frakturering tale om blivende sprækker.



Skitse samt nærbillede af en hydraulisk sprække skabt på Vadsbyvej

**Dokumentation** af sprækkedannelse er foretaget ved detektion af sporstoffer i felten (ved udgravning) samt i kerneprøver udtaget fra forskellige dybder og afstande.



(v) Sprækker observeret ved udgravning. (h) Sprækker observeret i kerneprøver efter pneumatisk frakturering samt målte sporstofkoncentrationer

**Direkte sondeinjektion med Geoprobe** består i at stoffet nedpumpes vha. en stempelpumpe. Injektionen foretages oppefra og ned og kan også anvendes til skrå injektioner under bygninger.

Vadsbyvejforsøget viste, at der ved injektion i en enkelt boring sker en spredning fra alle injektionsdybder ud i minimum 1 meters afstand. Ved injektion i en klynge af boringer sås første injektion at spore efterfølgende injektioner



(v) Nærbillede af en Geoprobe-sonde. Venligst udlånt af Orbicon. (h) Geoprobeinjektion på Vadsbyvej

- Monitoringsresultater fra vandprøver tyder på, at reduktiv deklorering bliver stimuleret på tre danske lokaliteter
- Monitoring på vandprøver skal kombineres med monitoring på prøver fra kerneprøver for at vurdere effekten i selve lermatricen
- Direkte sondeinjektion med Geoprobe ser ud til at være en anvendelig metode til at injicere donor og måske bakterier i moræner



# Fastsættelse af oprensningskriterier

## Formål

Oprensningskriterier definerer målene med en igangsat afværgende og er nødvendige i forhold til at vurdere, hvornår en afværgende kan afsluttes. Derudover er det en forudsætning at kende målet med en oprensning for at kunne udføre modelberegninger til vurdering af tidshorisonter til en ønsket oprensningsgrad.

For at disse oprensningskriterier er funktionelle er det vigtigt, at de er målbare og at tilknyttede målepunkter specificeres.

I forbindelse med forureningskilder i moræne-ler vil effekten af et afværgeindgreb i kildeområdet være forsinket i det underliggende magasin. Derfor kan det anbefales, at der fastsættes dels et langsigtet oprensningskriterium for grundvandet og dels et mere kortsigtet oprensningskriterium for kildeområdet.

## Oprensningskriterium, langt sigt (grundvand)

Oprensningskriteriet på langt sigt vil ofte være at overholde kvalitetskriterierne for grundvand i et nedstrøms kontrolpunkt. Afhængig af den givne situation, kan forskellige beliggenheder af kontrolpunkter vælges, eksempelvis:

- I sekundært grundvand. Fx lige nedstrøms forureningskilde eller i en defineret afstand
- I primært grundvand. Fx lige nedstrøms kilde eller i en defineret afstand
- I det indvundne drikkevand på et nedstrøms vandværk

Mens a) og b) er baseret på overholdelse af bestemte koncentrationer i grundvandet, så kan det, såfremt c) vælges som kontrolpunkt, være fordelagtigt at definere oprensningskriteriet som en forureningsflux, der skal overholdes.

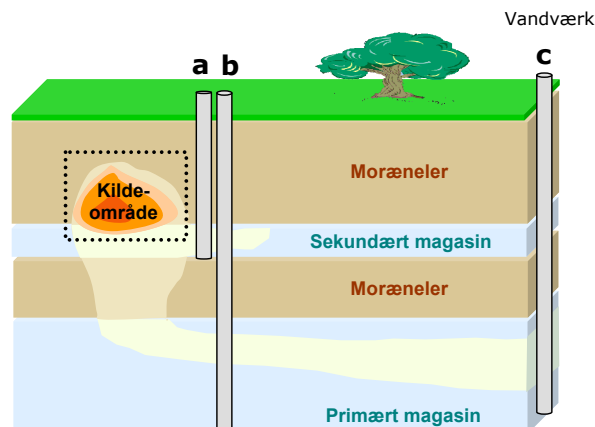


Illustration af mulige placeringer af kontrolpunkt for det langsigtede oprensningskriterium

## Oprensningskriterium, kort sigt (kildeområde)

Oprensningskriteriet for kildeområdet beskriver hvilke kildekonzentrations, der skal opnås for at sikre, at det langsigtede oprensningskriterium er opfyldt. Modelværktøjet, der er udviklet i dette projekt kan anvendes til at foretage denne tilbage-regning fra nedstrøms grundvandskoncentrationer i kontrolpunktet til gennemsnitlige koncentrationer i kildeområdet. For at gøre dette, er det nødvendigt at specificere, hvilken magasindybde det langsigtede kriterium henviser til.

Oprensningskriteriet for kildeområdet kan med fordel angives som de gennemsnitlige totale jordkoncentrationer, der skal overholdes, da porevandskoncentrationer er vanskelige at monitere i praksis.

Kriteriet bør kombineres med en ønsket dekloreringsgrad i kildeområdet for at hindre tilbageslag når den stimulerede oprensning stoppes. Da nedbrydningsprodukterne er mere mobile end moderstofferne kan SRD på kort sigt nemlig føre til højere forureningskoncentrationer i vandfasen end udgangspunktet.

Eksempler på målbare størrelser tilknyttet henholdsvis det langsigtede og det kortsigtede oprensningskriterium

Oprensningskriterium	Målbare størrelse [typisk enhed]	Kommentar
Langsigtet oprensningskriterium (Grundvand)	• Grundvandskoncentration i kontrolboring [mg/l]	Placering af kontrolboring/-er samt magasindybden, over hvilken kriteriet skal være opfyldt skal specificeres.
	• Forureningsflux gennem kontrolplan i grundvandet [g/år]	Placering og dybde af kontrolplan specificeres. En metode til bestemmelse af flux på lokaliteten skal forefindes.
Kortsigtet oprensningskriterium (Kildeområde -moræneler)	• Totale jordkoncentrationer i kildeområde [mg/kg TS]	Der er tale om gennemsnitlige jordkoncentrationer. Antal og placering af prøver skal specificeres
	• Porevandskoncentrationer i kildeområde [mg/l]	Porevandskoncentrationer målt i borerne filtersat i moræneler vil typisk afspejle koncentrationerne i højpermeable zoner og ikke tilsvare porevandskoncentrationerne i lermatrix som beregnes med modellen.

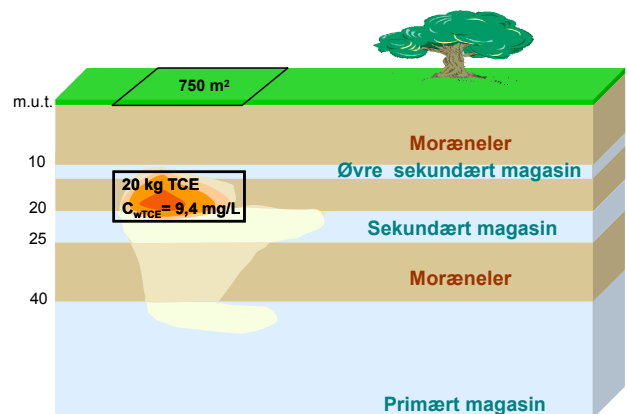


# Monitering på Sortebrovej

## Beskrivelse af lokalitet

På Sortebrovej vurderes der at være omkring 20 kg TCE, som hovedsageligt er lokaliseret i moræneler i dybden fra 13-20 m.u.t. Forureningen udgør en trussel for vandindvindingen ved Tommerup Vandværk, som er beliggende kun ca. 170 meter nedstrøms forureningens hotspot. Geologien består af et antal morænebænke adskilt af sandmagasiner. Indtil ca. 14. m.u.t. er der tale om flydemoræne, mens de dybereliggende bænke består af en bundmoræne, som indeholder adskillige horisontale sandlinser og -slirer, hvilket afspejles i en højere hydraulisk konduktivitet.

På lokaliteten er der i 2006 igangsat afværge med stimuleret reduktiv deklorering.

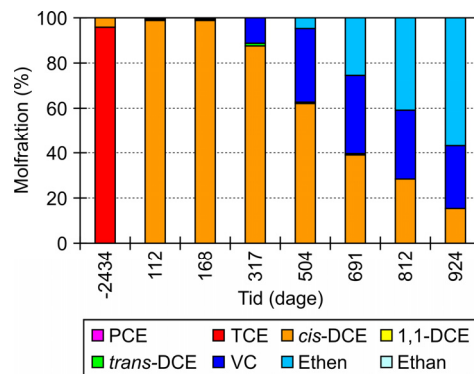


Konceptuel skitse af geologi og forureningsudbredelse Sortebrovej. Forureningsmasse og beregnet startkoncentration i porevand er angivet.

## Monitering af vand- og kerneprøver

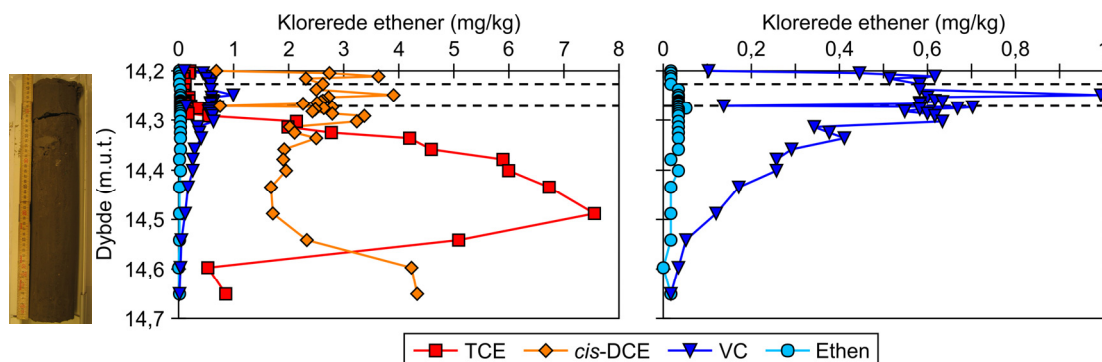
Resultaterne fra monitoring på vandprøver i det sekundære grundvand i kildeområdet viser at en hurtig omsætning fra TCE til cis-DCE har fundet sted. Efter ca. 300 dage ses en begyndende produktion af VC og efter yderligere 200 dage observeres produktion af ethen. Efter 924 dages oprensning udgør molfraktionen af ethen knap 60%. Resultaterne fra vandprøverne tyder altså på, at der sker en god omsætning af de klorerede stoffer.

Udover vandprøverne er der udtaget kerneprøver fra behandlingsområdet i moræneleren i april 2008 (efter ca. 680 dage). Disse kerneprøver er opskåret og beskrevet mht. tilstedeværelse af sandslirer og -linser. Desuden er der for udvalgte kerner udtaget delprøver over kernens længde til et detaljeret dybdeprofil. Disse profiler viser, at VC og ethen hovedsageligt dannes i en reaktionszone omkring de tilstedeværende sandslirer. Dekloreringsgraden aftager derimod, når man bevæger sig væk fra sandslirerne.



Figuren viser molfraktionen i vandprøver udtaget fra sekundært grundvand i kildeområdet. Efter 924 dages oprensning er knap 60% af forureningen omdannet til ethen. Vandprøverne giver et mere positivt billede af oprensningens forløb end kerneprøverne.

Resultaterne fra Sortebrovej viser at monitoring på vandprøver giver et mere positivt billede af oprensningens forløb end monitoring på kerneprøver. Dette skyldes, at vandprøverne afspejler, hvad der sker i de mere reaktive zoner, hvor en god kontakt mellem forurening, donor og bakterier findes.



Figurene viser koncentrationsprofiler for en halv meter lang kerneprøve af lermatricsen udtaget i kildeområdet. I kerneprøven er der observeret to sandslirer (markeret med stiplede linjer). I figuren til højre er der zoomet ind på vinylchlorid og ethen. Det er tydeligt at omsætningen til vinylchlorid og ethen hovedsageligt sker i en reaktionszone omkring sandslirerne. Til venstre ses et billede af kernen, som der er prøvetaget fra. Kerneprøven er udtaget ca. 680 dage efter den første injektion af donor er foretaget.

# Vadsbyvej – styrende processer

## Beskrivelse af lokalitet

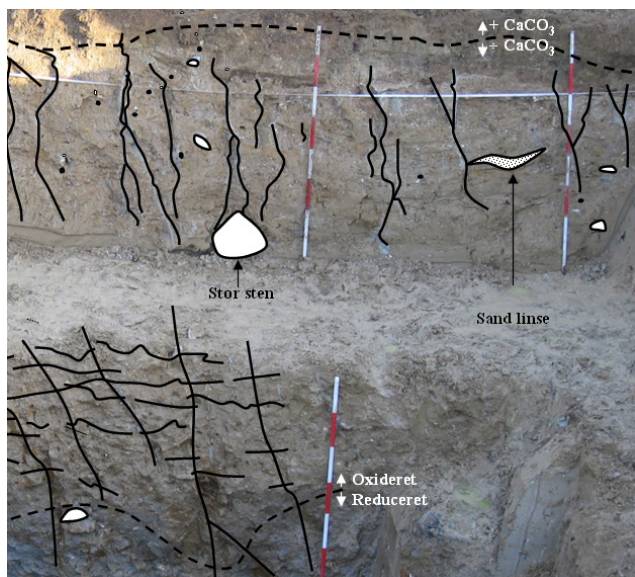
På Vadsbyvej har der i perioden 1973 til 1976 været kemikaliefordelingscentral, hvor blandt andet klorerede opløsningsmidler (TCE og PCE) er blevet håndteret. Forureningen med klorerede opløsningsmidler er fordelt på to hotspots (hotspot 1 og 2). Udover klorerede ethener findes der i hotspot 1 også en betragtelig mængde klorerede ethaner. Ved modelafprøvningen fokuseres der dog kun på forureningen med klorerede ethener, da modellen ikke håndterer klorerede ethaner.

I hotspot 1 er der udover moderstoffet TCE fundet væsentlige mængder af nedbrydningsprodukter fra reduktiv deklorering, nemlig 1,2-cis-DCE og VC. Undersøgelser af vandprøver har endvidere bekræftet, at *Dehalococcoides* med Vcr genet er tilstede på lokaliteten. Dette betyder, at der kan ske en naturlig nedbrydning af de klorerede ethener til etilen.

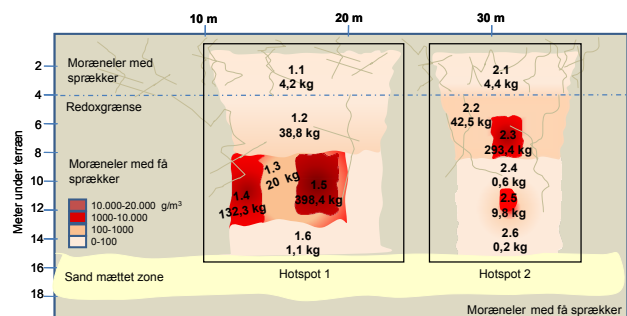
I hotspot 2 består forureningen hovedsageligt af PCE og der er ikke fundet nedbrydningsprodukter.

## Karakterisering af sprækker

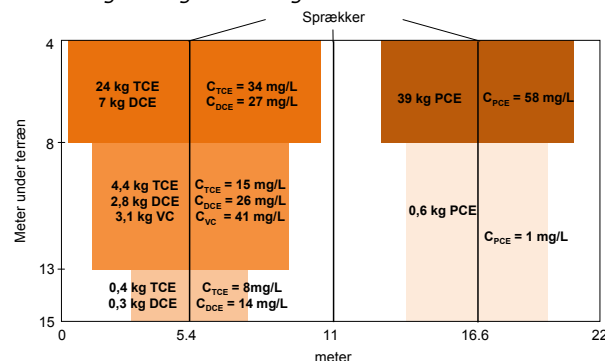
Der er på Vadsbyvej blevet foretaget en udgravning til 5 meters dybde for at karakterisere sprækkenetværket. Moræneformationen på Vadsbyvej er en bundmoræne. Over redoxgrænsen findes en række systematiske sprækker, mens antallet af naturlige sprækker aftager herunder. Da udgravningen kun er foretaget til 5 m.u.t. kendes sprækkeafstanden kun i toppen af det forurenede område. Det vurderes ud fra litteraturværdier at afstanden mellem gennemgående sprækker er 5 meter.



Figuren viser et udsnit af den blotlagte morænevæg på Vadsbyvej, hvor de observerede sprækker er markeret. Redoxgrænsen og kalkgrænsen er indtegnet med stiplede linjer.



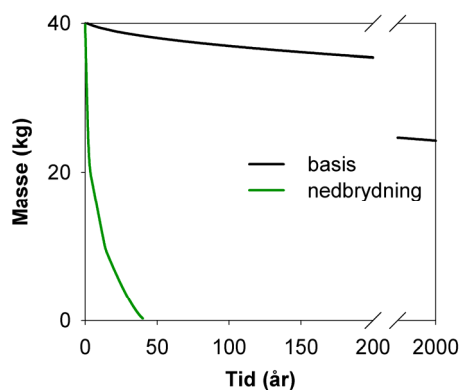
Tværsnit af kildeområdet på Vadsbyvej med opgørelse af forureningsmængder. Venligst lånt fra Orbicon.



Simplificeret forureningssituation og sprækkenetværk anvendt i modellen. Forureningsmasser samt beregnede startkoncentrationer i porevand for de enkelte delområder er vist. Sprækkeafstanden (2B) antages at være 5 meter. Der ses i modellen bort fra forekomst af fri fase.

## Modelresultat: Massefjernelse

To scenarier blev simuleret ved hjælp af modellen. Dels et basisscenarium, hvor der foregår naturlig nedbrydning i hotspot 1, med et reduceret antal nedbrydere (som målt på lokaliteten) og ingen nedbrydning i hotspot 2. Dels blev der simuleret et scenarium, hvor der sker nedbrydning i hele den forurenede lermatrix. For hotspot 2 reduceres oprensningstiden fra over 2000 år til knap 50 år i nedbrydningsscenariet. For hotspot 1 ses en reduktion fra over 600 år til ca. 20 år. Tiderne skal dog kun vurderes relativt, da vores viden om parametrene er usikker.

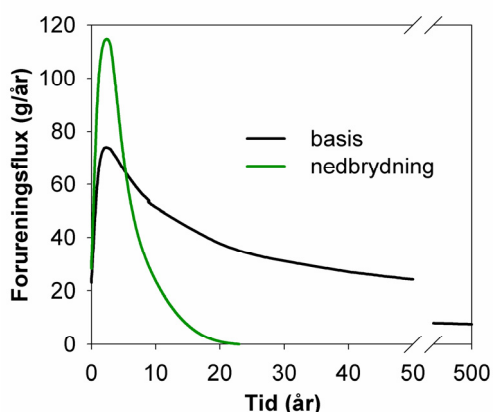


Figuren viser den tilbageværende forureningsmasse i kildeområdet som funktion af tiden for hotspot 2. Det skal bemærkes at det viste oprensningsscenarium kan anses som et "best case" scenarium, da det forudsætter, at der sker nedbrydning i hele den forurenede matrix, dvs. at bakterier og substrat er blevet fordelt i hele kildeområdet.

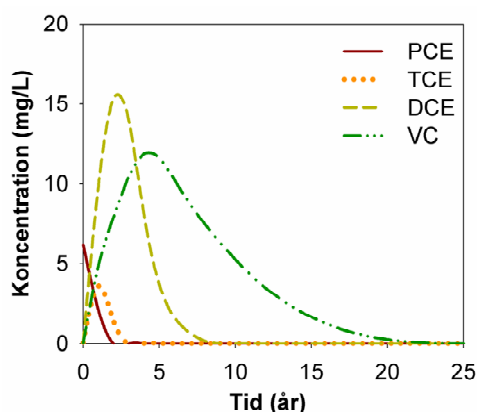
# og betydende parametre

## Modelresultat: Forureningsflux

Forureningsfluxen af klorerede ethener til det sekundære grundvand på Vadsbyvej er beregnet med modellen. Resultatet viser, at der fra hotspot 2 i de første 7 år af oprensningsforløbet kan forventes en højere flux af klorerede ethener til grundvandet end i basisscenariet. Dette skyldes, at de dannede nedbrydningsprodukter (især DCE og VC) har lavere  $K_d$ -værdier end moderstoffet PCE og dermed i højere grad er tilstede i vandfasen. Det samme fænomen ses for hotspot 1, dog mindre udtalt, da der allerede er nedbrydningsprodukter tilstede i dette hotspot.



Samlet forureningsflux ud af den forurenede moræneler. Bemærk at den totale flux stiger i nedbrydningsscenariet. Dette skyldes, at de dannede nedbrydningsprodukter er mere mobile end PCE.



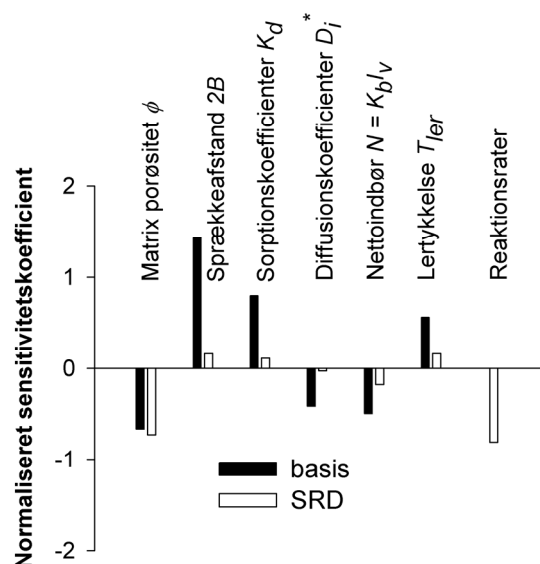
Figuren viser koncentrationerne af PCE samt nedbrydningsprodukter i sprækkeudløbet for nedbrydningsscenariet.

## Sensitivitetsanalyse

Flere af de benyttede parametre i modellen er fastsat ud fra litteraturværdier og "bedste skøn" pga. manglende kendskab til de reelle værdier på lokaliteten. En sensitivitetsanalyse er derfor udført for at undersøge parameterusikkerhedernes betydning for resultatet.

I analysen blev en række parametre øget med 20% en ad gangen og ændringen i oprensningstiden i forhold til udgangssituationen blev undersøgt.

I basisscenariet, uden stimuleret oprensning, er især usikkerheden på sprækkeafstanden (2B) og morænelerens  $K_d$ -værdier af betydning for resultatet. De styrende parametre for reaktionsraten for den reductive deklorering har størst betydning i nedbrydningsscenariet.



Figuren viser modellens sensitivitet på en forøgelse af de enkelte parameterværdier med 20% både i basisscenariet og i nedbrydningsscenariet. Den normaliserede sensitivitetskoefficient beskriver hvor meget oprensningstiden ændres i forhold til ændringen af parameteren. Sprækkeafstanden, 2B, har eksempelvis i basisscenariet en normaliseret sensitivitetskoefficient på ca. 1,4, hvilket betyder at når denne parameter forøges med 20%, så bliver oprensningstiden 1,4 gange større - dvs. den forlænges med ca. 30%.

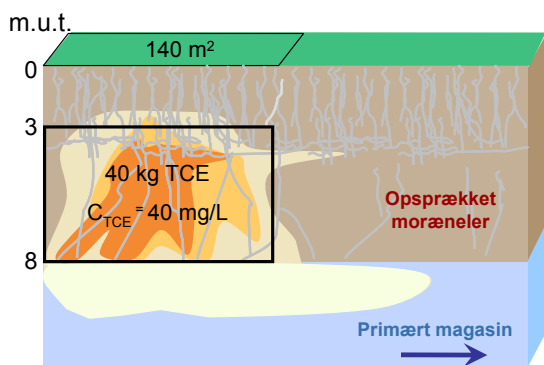
- Der ses meget lange tidshorisonter ved den naturlige udvaskning/nedbrydning; disse forkortes væsentligt, hvis stimuleret nedbrydning kan antages at foregå i hele matrix
- Nedbrydningsprodukterne er mere mobile, hvilket medfører, at fluxen af klorerede stoffer stiger efter igangsætning af oprensning
- Modellen er en forenkling af de virkelige forhold, og der er stor usikkerhed på de parametre, der beskriver moræneleren

# Gl. Kongevej – feltdata og

## Beskrivelse af lokalitet

Forureningen på Gl. Kongevej består hovedsageligt af TCE og er beliggende i en opsprækket moræneler fra 3 til 8 m.u.t. Indlejret i moræneleren findes et sekundært magasin, som der ses bort fra her pga. det lave flow i magasinet. Det primære magasin er et kalkmagasin og træffes ca. 8. m.u.t. Der indvindes drikkevand fra magasinet ca. 2000 meter nedstrøms. Den eksisterende viden om sprække-netværket på Gl. Kongevej er meget ringe. På grund af den terrænnære beliggenhed af kildeområdet antages en kortere sprækkeafstand (dvs. højere sprækketæthed) end på Vadsbyvej, nemlig 2 meter.

Oprensning med stimuleret reduktiv deklorering blev startet op i 2006, hvor donor og bakterier blev injiceret i kildeområdet. Den anvendte koncentration af specifikke nedbrydere i modelberegningerne er fastsat ud fra målinger i felten.

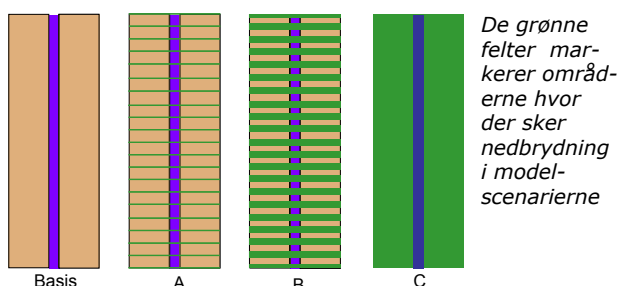


Skitse af forureningsudbredelsen på Gl. Kongevej med angivelse af samlet forureningsmasse og beregnet startkoncentration i porevand.

## Oprensningsscenarier

Injektionen af substrat og bakterier er på Gl. Kongevej foretaget ved injektion for hver 0,25 meters dybde. Der er foretaget beregninger for 4 forskellige oprensningsscenarier:

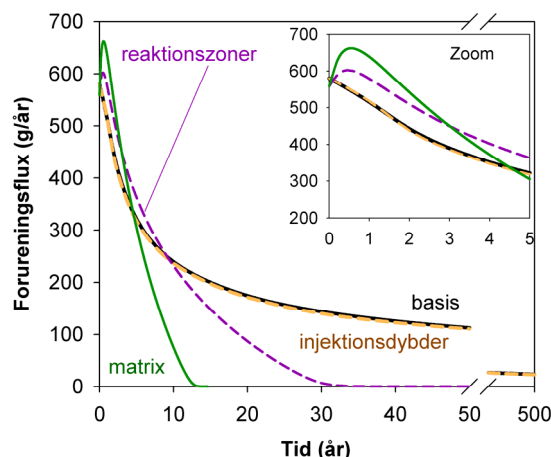
- Basisscenarium uden reduktiv deklorering
- A: Nedbrydning sker kun i injektionsdybder
- B: Nedbrydning sker i injektionsdybder samt i en 10 cm reaktionszone heromkring
- C: Nedbrydning sker i hele lermatrixen



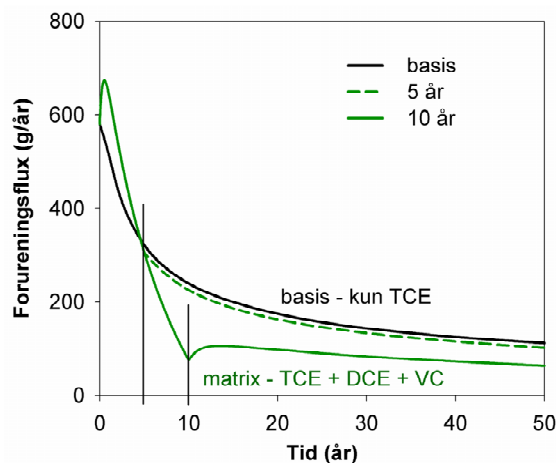
## Modelresultat: Forureningsflux

Det ses af resultaterne, at såfremt reduktiv deklorering kun finder sted i injektionsdybderne (scenarie A) går oprensningen ligeså langsomt, som i basisscenariet, hvor der ikke sker nogen nedbrydning og tidshorisonter over 500 år er sandsynlige. Skabes en reaktionszone på 10 cm omkring injektionsdybderne nedsættes oprensningstiden betydeligt (til ca. 30 år) og i scenariet med reduktiv deklorering i hele matrix ses en oprensningstid på omkring 13 år.

Tilsvarende resultatet for Vadsbyvej ses også her, at den samlede forureningsflux stiger under oprensningens første år. Hvis det antages, at den stimulerede oprensning stopper efter 5 eller 10 år viser modelresultaterne, at der sker en væsentlig tilbagediffusion af forureningsstoffer.



Figuren illustrerer forureningsfluxens udvikling med tiden for de 4 scenarier. Ved at zoome ind på starten af graferne observeres en stigning i flux ved oprensningsscenarierne B og C i forhold til basisscenariet uden nedbrydning.



Figuren viser forureningsfluxens forløb, hvis den stimulerede oprensning ophører efter dels 5 og dels 10 år i scenariet, hvor der sker nedbrydning i hele matrix. Når deklorering stoppes kan der ske en betydelig tilbagediffusion af forurening til vandfasen såfremt at der ikke er opnået en tilstrækkelig høj dekloreringsgrad i kildeområdet.



# modellering af oprensning

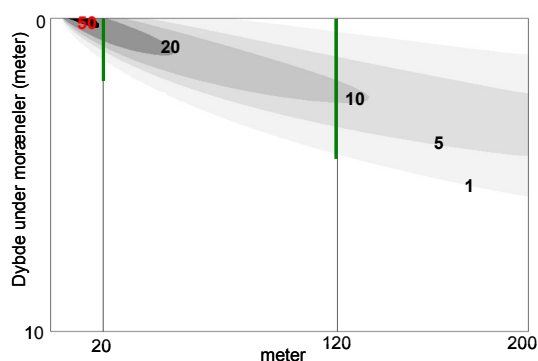
## Grundvandskoncentrationer og oprensningskriterium

De resulterende forureningskoncentrationer i det primære grundvandsmagasin som procentdel af koncentrationerne i den nedsivende forureningsflux er simuleret ved hjælp af en stationær grundvands-model.

Det foreslås, at det langsigtede oprensningsmål på Gl. Kongevej er at overholde grundvandskvalitetskriterierne i det primære magasin i en nedstrøms afstand svarende til kanten af kildeområdet. Med dette oprensningsmål som udgangspunkt kan der ved hjælp af modellen regnes tilbage til et oprensningskriterium for kildeområdet i moræneleren.

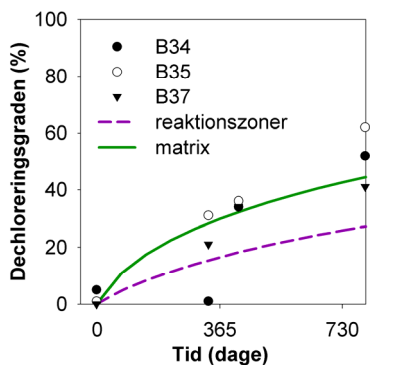
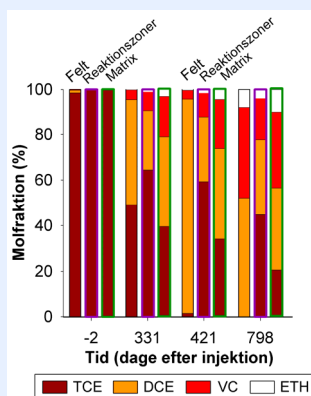
Modelresultaterne viser, at for at opnå koncentrationer, der ikke overstiger 1 µg/l i 10 meters afstand fra centrum af forureningskilden, skal koncentrationen i udløbet til magasinet ikke overstige 6,5 µg/L. Dette svarer til en gennemsnitlig totalkoncentration på 2,8 mg/kg i kildeområdet.

Tidshorisonten for at nå dette oprensningskriterium beregnes til knap 40 år hvis SRD foregår i 10 cm reaktionszoner omkring injektionsdybderne og knap 14 år for scenariet med oprensning i hele matrix. Disse oprensningstider er baseret på, at de midlede koncentrationer over forureningsfanens dybde overholder kvalitetskriterierne i det nedstrøms kontrolpunkt.



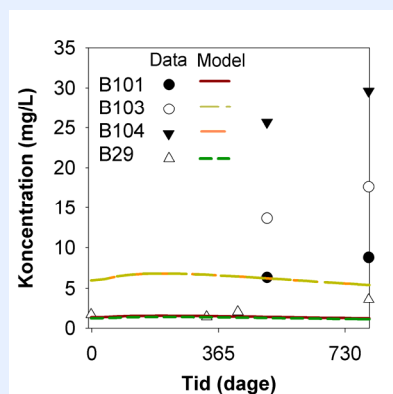
Figuren illustrerer de simulerede koncentrationer i grundvandsmagasinet i procent af koncentrationerne i den nedsivende forureningsflux. Da koncentrationerne varierer over dybden er det vigtigt både at tage stilling til nedstrøms afstand og dybde af det kontrolplan, hvor grundvandskvalitetskriterier ønskes overholdt.

## Sammenligning af feltdata og modelresultater



Molfraction og dekloreringsgrad i vandprøver fra kildeområde:

- God overensstemmelse til start
- På længere sigt er der større afvigelse mellem feltdata og model – der ses en hurtigere omsætning i vandprøver end i modellen
- Feltdata afspejler forløbet i de reaktive zoner og ikke i hele matrix



Grundvandskoncentrationer i primært magasin:

- Samme størrelsesorden, men modellen underestimerer totalkoncentrationerne
- Kan skyldes underestimering af nedbrydningsrate, TCE startkoncentrationen i kildeområdet samt usikkerheder på vandflux i magasinet

- Der ses tilfredsstillende overensstemmelse mellem feltdata og modelresultater, men datagrundlaget er spinkelt
- Oprensning med SRD på Gl. Kongevej vurderes til at vare mere end 10 år og vil afhænge af hvor stor en reaktiv zone, der dannes omkring injektionsdybderne
- Modellen kan benyttes til at beregne et oprensningskriterium og vurdere risikoen for tilbageslag af forurening efter stop af afværg



# Erfaringer og praktiske implikationer

## Modellens anvendelse

SRD som oprensingsmetode i moræner ser lovende ud i felten, men da der ikke findes erfaringer med metodens effektivitet på langt sigt, er det nødvendigt at anvende en model til at estimere tidshorizonten for oprensning.

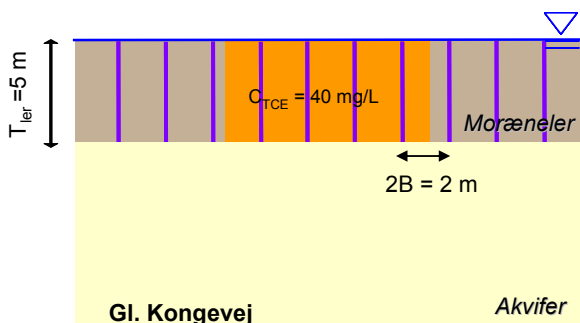
Modelresultaterne fra de tre lokaliteter viser, at der generelt skal forventes lange tidshorisonter (> 10 år for alle scenarier). Det er længere end de driftstider, der normalt foretrækkes ved planlægning af afværgetiltag.

Modellen repræsenterer en forsimplet virkelighed, og det må forventes, at der er betydelige usikkerheder ved resultaterne. Derfor må det pointeres, at de beregnede tidshorisonter for afværge ikke skal ses som absolutte resultater. De kan betragtes som estimater og størrelsesordener, der primært kan sammenlignes på tværs af afværgescenarierne. Modellen er baseret på en række forudsætninger, som bliver kritiske, når tidshorisonter beregnes. Nogle er knyttet til karakteriseringen af geologi, hydrogeologi og forurening på lokaliteten. Et springende punkt vil være bestemmelsen af forureningsmassen og dens rumlige fordeling.

## Gode vilkår for SRD

Ud fra modelresultaterne kan der opstilles en række lokalitetsspecifikke forhold, som har betydning for hastigheden af SRD som afværgeteknologi. Forhold som giver gode vilkår for SRD er:

- Lille afstand mellem vertikale sprækker i kildeområdet
- Lille vertikal udstrækning af det forurenede moræneler
- Forureningen er hovedsagelig tilstede som TCE frem for PCE. Herved går den sekventielle nedbrydning hurtigere, da der spares et trin i dekloreringsprocessen, og da TCE sorberer mindre end PCE.



### Modelforudsætninger

Modellen bygger på en række forudsætninger, som er væsentlige at belyse:

Forureningsmassen i kildeområdet anvendes som input til modellen uden at se på usikkerheden af denne parameter. I virkeligheden må der forventes en væsentlig usikkerhed på massens størrelse, da opgørelser af denne slags er forbundet med store usikkerheder og ofte bygger på få data.

En anden væsentlig forudsætning vedrører den konceptuelle geologiske og hydrogeologiske model, herunder omfanget og geometrien af sprækker og tilstedeværelsen af sandlinser samt vandbalancen.

De anvendte mikrobiologiske parametre er desuden svære at fastsætte på baggrund af de nuværende erfaringer. Udviklingen af mikrobielle kulturer til dette formål er gået stærkt indenfor de seneste år, men en præcis beskrivelse af parametre og processerne eksisterer ikke.

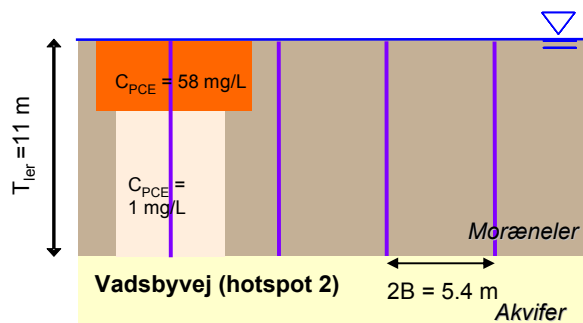
Endelig er der stor usikkerhed på udstrækningen af reaktionszonen, som dannes omkring injektionsdybderne. Mikrobielle processer foregår på mikroskala-niveau og kan ændre sig radikalt over meget korte afstande.



## Hurtigere oprensning?

Det er essentielt, at der sker en god fordeling af mikroorganismene for at sikre en høj omsætning og at en høj mikrobiel aktivitet er tilstede. Fordelingen af bakterier og donor er især betinget af den anvendte injektionsmetode og det anvendte injektionsinterval for injektioner over dybden.

Sprækkeætheden kontrollerer diffusionsafstanden fra matrix til sprække og dermed oprensningstiden. Det kan derfor være fordelagtigt at øge antallet af sprækker på en lokalitet ved hjælp af kunstigt inducerede sprækker.



Sammenstilling af de konceptuelle modeller for forureningsudbredelse og sprækkenetværk for Vadsbyvej og Gl. Kongevej. De væsentligste grunde til at SRD forløber hurtigere på Gl. Kongevej end på Vadsbyvej er en kortere sprækkeafstand, en mindre tykkelse af forureningen, samt at moderstoffet er TCE og ikke PCE som på Vadsbyvej.

# fra modelafprøvningen

## SRDs potentiale som afværge metode i moræneler

Modelresultaterne har vist at sammenlignet med afgravning og termisk oprensning som afværge i moræneler, må der forventes væsentligt længere oprensningstider for SRD.

Et andet alternativ til SRD som afværgeteknologi i moræneler er kemisk oxidation. Denne afværgeteknologi er ligeledes en diffusionsstyret proces, som ligeledes vil have en lang oprensningstid. Hertil kommer at moræneler har et højt naturligt oxidantforbrug. Dette betyder, at det er nødvendigt at injicere uforholdsmæssigt store mængder af kemiske oxidanter, der kan have u hensigtsmæssige konsekvenser for jordmiljø og vandige recipienter.

Der kan være forhold på lokaliteten, der bevirker, at afgravning og termisk oprensning ikke er mulig eller besværlig fx hvis forureningen er meget dybtliggende eller adgangsmulighederne er begrænsede grundet bygninger og infrastruktur. I sådanne tilfælde kan SRD være et oplagt afværgevalg. Sammenlignet med mere energitunge teknologier såsom bortgravning og termisk oprensning, vil SRD formentlig have et væsentligt lavere samlet energiforbrug og dermed lavere eksterne miljøpåvirkninger.



Billedet viser arbejdet med kemisk oxidation på en lokalitet på Fyn. Ved oprensningen blev der anvendt 12 tons kaliumpermanganat.



Oprensning med ISTD under en bygning på en lokalitet på Fyn. Den opsamlede gas renses efterfølgende med aktivt kul.

Det skal dog bemærkes, at dannelsen af vinylchlorid under oprensning med SRD er problematisk grundet den højere farlighed af dette stof sammenlignet med moderstofferne. Det er derfor uhyre vigtigt, at nedbrydningsprocessen kører helt til ethen.

Den øgede udvaskning af vinylchlorid til grundvandet under oprensning kan minimeres ved at oprette en bufferzone i grundvandet, hvor deklorerende stimuleres ved tilsætning af donor og bakterier.

## Risikovurderingsværktøj

Udover at kunne simulere oprensningsprocessen for SRD som afværgeteknologi i moræneler har det udviklede værktøj en bredere anvendelse. Det er velegnet som risikovurderingsværktøj til at simulere udsivning af forurening samt naturligt foregående nedbrydningsprocesser for opsprækket forurenede moræneler. Modellen kan dermed give et mere nuanceret risikovurderingsresultat for denne type lokaliteter end tilgængelige værktøjer som eksempelvis JAGG og RISC Workbench.

Dertil kommer, at værktøjet, som vist for de gennemregnede casestudier, er velegnet til at regne tilbage fra oprensningskriterier for grundvandet til et mere velfunderet oprensningskriterium for kildeområdet. Disse oprensningskriterier beregnes som totalkoncentrationer i mg pr. kg tørstof af jorden. Den beregnede totalkoncentration angiver den gennemsnitlige koncentration i kildeområdet og kan omregnes til en gennemsnitlig porevandskoncentration (mg/L).

- Morænelerslokaliteter med høj sprækketæthed, begrænset tykkelse af forurenede ler og med TCE som primære forurening er gode udgangspunkter for at anvende SRD
- Grundet betragtelige usikkerheder ved modellens beskrivelse af virkeligheden skal de beregnede oprensningstider ses som størrelsesforhold og ikke eksakte resultater
- Moræneler er generelt vanskelig at rense op; de tilgængelige metoder har alle både fordele og ulemper.

# Valg af afværgeteknologi

## Teknologivalg

Valg af afværgeløsning for en forurennet grund er en afvejning af tidshorizonten for oprensningen, de samlede omkostninger og den forventede oprensningseffekt, samt en række praktiske aspekter (fx dybde til forurening, adgang, lodsejere). Derudover er der i stigende omfang fokus på at inddrage sekundære effekter på mennesker og miljø som følge af et afværgetiltag, herunder bidrag til global opvarmning og andre miljøeffekter.

I Region Hovedstadens paradigme for udarbejdelse af skitseprojekter for afværgeprojekter er vurdering af sekundære miljøeffekter et væsentlig punkt, og der arbejdes i øjeblikket med at udarbejde et brugervenligt screeningsværktøj baseret på livscyklusvurdering (LCA) til at forbedre grundlaget for denne vurdering.

## Livscyklusvurdering

Livscyklusvurdering (LCA) er en metode til at kvantificere miljøbelastninger relateret til en bestemt funktion - eksempelvis oprensning af en forurennet grund. Ved livscyklusvurderingen foretages en opgørelse af anvendte ressourcer og materialer samt producerede emissioner gennem hele livscyklus af det betragtede system. Den kvantitative opgørelse af forbrug og emissioner omsættes til et antal miljøpåvirkninger (effektkategorier). Eksempler på effektkategorier er: bidrag til drivhuseffekt ( $\text{CO}_2$ -ækvivalenter), forsurening ( $\text{SO}_2$ -ækvivalenter), forbrug af ikke-fonyelige ressourcer osv.

Disse effekter kan normaliseres til person-ækvivalenter og evt. vægtes i forhold til politiske reduktionsmål, således at alvorsgraden kan sammenlignes på tværs af effekttyper.

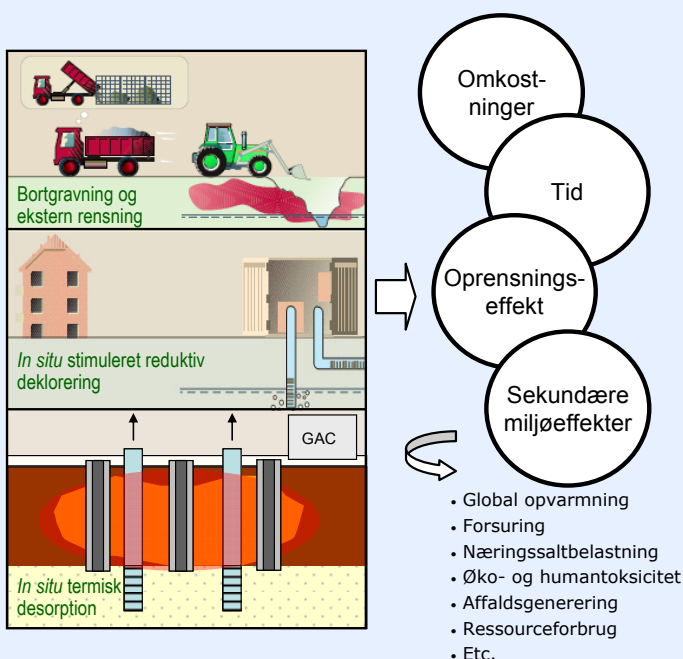
En forudsætning for at lave en livscyklusvurdering er et kendskab til tidsforbrug og oprensningseffekt for de forskellige afværgeteknologier som sammenlignes. I denne forbindelse er modelværktøjet som udviklet i dette projekt meget anvendeligt i forbindelse med vurdering af stimuleret reduktiv deklorering som afværgeteknologi.

Udover at kvantificere de potentielle sekundære effekter som et afværgeprojekt kan give anledning til, er det også interessant at inddrage de "primære effekter" fra forureningen i livscyklusvurderingen. De primære effekter kan defineres som de lokale miljøeffekter som forureningen giver anledning til, eksempelvis grundvandsforurening.

## Miljøøkonomi

Forskellige miljøøkonomiske vurderingsmetoder kan være relevante som beslutningsstøtte i forbindelse med valg af afværgeteknologi. En cost-benefit analyse (CBA) kan anvendes til at vurdere om et givent afværgeprojekt er favorabelt set i et samfundsøkonomisk perspektiv. Denne analyse er dog svær at udføre i praksis, da det kræver at alle effekter på miljø og mennesker værdisættes. Alternativt kan man lave en cost-effectiveness analyse (CEA), hvor omkostningerne til at opnå et bestemt miljømål sammenlignes uden at den opnåede effekt værdisættes.

## Bortgravning eller *in situ* behandling?



For en forurennet grund, der skal oprensnes, vil der ofte være et antal mulige afværgeteknologier som overvejes. For en forurening i moræneler kan man eksempelvis forestille sig at valget står mellem at grave forureningen bort, behandle den *in situ* med SRD eller termisk desorption.

De forskellige afværgeløsninger har forskellige omkostningsniveauer, oprensningstider og oprensningseffekt. Derudover vil de sekundære effekter på miljøet være forskellige afhængig af hvilken metode, der vælges.

Bortgravning medfører stort forbrug af diesel og heraf afledte effekter grundet gravearbejde og transport, og genererer desuden store mængder affald i form af jord til deponering. *In situ* termisk desorption medfører et højt energiforbrug til opvarmning af jorden og anvender store mængder aktivt kul til rensning af luften.

SRD har umiddelbart et lavt energi- og materialeforbrug, men har til gengæld en længere tidshorizont og større usikkerhed på oprensningsniveauet. De sekundære miljøeffekter for de forskellige metoder kan belyses vha. livscyklusvurdering og kombineres med modelresultater for oprensningsforløbet for at få et bedre beslutningsgrundlag for afværgevalget.



# Fremtidige udfordringer

## Karakterisering

I forbindelse med oprensning af lavpermeable aflejringer skal der arbejdes videre med metoder til karakterisering af både moræneler og udbredelsen af DNAPL forurening heri. En forudsætning for at kunne forudsige tidshorisonten for oprensning med fx SRD er en bedre beskrivelse af moræneleren og den rumlige fordeling af forureningen før oprensningen.

Udvikling af effektive metoder til beskrivelsen af de mikrobielle processer som indgår i SRD er også påkrævet.

## Processer og SRD

Potentialet for udvikling af reaktionszoner i lermatrix ved injektion af donor og eventuelt bakterier er væsentligt at få belyst nærmere. Derudover er et større kendskab til levetiden af donor af betydning for den langsigtede planlægning af SRD som afværgeteknologi.

Den reduktive deklorering af klorerede ethaner bør undersøges nærmere. Herunder den mulige inhibering i forbindelse med blandingsforureninger med klorerede ethaner samt problematikken omkring risiko for ophobning af nedbrydningsproduktet chlorethan (CA). Det udviklede modelværktøj kan også videreudvikles til eksempelvis at omfatte klorerede ethaner.

## Modelværktøj

Der er først og fremmest et stort behov for vurdere, hvordan en mere kompliceret og virkelighedstro beskrivelse af sprækker og sandslirer/-linser vil påvirke modellens resultater. Dette omfatter både de geologiske og de hydrauliske forhold. Samspillet mellem forureningsfordeling og mikrobiel aktivitet kan også belyses yderligere. Dermed kan der også fortages en bedre sammenligning med feltdata for at belyse modellens troværdighed.

Modellen kan udbygges med en mere avanceret beskrivelse af donoromsætning, som i den nuværende version ikke er medtaget. Det vil gøre modellen egnet til at vurdere levetiden af fx injicerede donorer

Desuden skal det overvejes hvorledes modelværktøjet kan anvendes i praksis til design-formål og fastsættelse af oprensningskriterier.

## Valg af afværge

Livscyklusvurderinger samt miljøøkonomiske metoder og vurderinger kan i højere grad indbygges i beslutningsstøtteværktøjer til prioritering af afværge og valg af afværgemetoder for at sikre, at der fås den største samlede miljøgevinst for de investerede midler.

## Vil du vide mere?

### Rapporter udarbejdet i dette projekt:

- **Delrapport 1:** Damgaard, I., Chambon, J., Christiansen, C., Lemming, G., Broholm, M., Binning, P.J., Bjerg, P.L., 2009. Erfaringsopsamling for reduktiv deklorering som afværgeteknologi i moræneler. Miljøstyrelsen. Miljøprojekt nr. 1294, 2009.
- **Delrapport 2:** Chambon, J., Damgaard, I., Christiansen, C., Lemming, G., Broholm, M., Binning, P.J., Bjerg, P.L., 2009. Modeling tool and assessment of time horizons for reductive dechlorination as a remediation technology in clay till. Miljøstyrelsen. Environmental Project No. 1295, 2009.
- **Delrapport 3:** Chambon, J., Lemming, G., Broholm, M., Binning, P.J., Bjerg, P.L., 2009. Model assessment of reductive dechlorination as a remediation technology for contaminant sources in fractured clay: Case studies. Miljøstyrelsen. Environmental Project No. 1296, 2009.

### Frakturering:

- Christiansen, C.M., Riis, C., Christensen, S.B., Broholm, M.M., Christensen, A.G., Klint, K.E.S., Wood, J.S.A., Bauer-Gottwein, P., Bjerg, P.L., 2008. Characterization and Quantification of Pneumatic Fracturing Effects at a Clay Till site. *Environmental Science and Technology*, 42, 570-576.

### SRD som afværge:

- Bjerg, P.L., Hansen, M.H., Christiansen, C., Scheutz, C. & Broholm, M.M., 2006. Anaerob deklorering og oprensning af lavpermeable aflejringer. Institut for Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet & Københavns Amt.
- Scheutz, C., Hansen, M.M., & Bjerg, P.L., 2006. Naturlig og stimuleret nedbrydning af 1,1,1-TCA. Institut for Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet & Københavns Amt.
- Broholm, M.B., Scheutz, C. og Bjerg, P.L., 2009. Nedbrydning af 1,1,1-TCA ved stimuleret reduktiv deklorering. Treatabilityforsøg for lokaliteterne Baldersbækvej, Høje Taastrup Vej og Vasbyvej. Institut for Vand og Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet & Region Hovedstaden.
- Jørgensen, T.H., Nissen, L., Nielsen, L., Weeth, E.B., Scheutz, C., Broholm, M.M., Bjerg, P.L., Durant, N.D., Cox, E., Christophersen, M. & Rasmussen, P., 2007. Oprensning af klorerede opløsningsmidler i moræneler med stimuleret reduktiv deklorering – pilotforsøg. Region Syddanmark.
- Scheutz, C., Durant, N.D., Dennis, P., Hansen, M.H., Jørgensen, T., Jacobsen, R., Cox, E.E., Bjerg, P.L., 2008. Concurrent Ethene Generation and Growth of Dehalococcoides Containing Vinyl Chloride Reductive Dehalogenase Genes During an Enhanced Reductive Dechlorination Field Demonstration. *Environmental Science and Technology*, 42, 9302-9309.

Publikationer fra samarbejdsprojekter vedrørende risikovurdering og afværge kan downloades fra: [www.sara.env.dtu.dk](http://www.sara.env.dtu.dk)

Resultaterne, som er beskrevet i denne publikation, udspringer hovedsageligt af et samarbejdsprojekt mellem Miljøstyrelsen, Region Hovedstaden og DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet. Der er suppleret med data fra parallelle udviklingsprojekter, som passer ind i helheden.

Der er arbejdet med oprensning af klorerede opløsningsmidler i jord og grundvand. Projektet har været koncentreret omkring anvendelse af stimuleret reduktiv deklorering som afværgeteknologi til oprensning af lavpermeable aflejringer. Det overordnede mål har været at indsamle eksisterende danske felterfaringer for metoden, samt at udvikle og afprøve en numerisk model, der beskriver transport og nedbrydning af forurening i opsprækket moræneler. Modellen kan anvendes til at estimere tidshorisonter for oprensning med stimuleret reduktiv deklorering. Modellen kan også understøtte risikovurdering over for grundvandet og fastsættelse af oprensningskriterier for kildeområder i moræneler.

DTU Miljø  
Institut for Vand og Miljøteknologi  
Danmarks Tekniske Universitet

Miljøvej, bygning 113  
2800 Kgs. Lyngby

Tlf: 4525 1600  
Fax: 4593 2850  
E-post: [info@env.dtu.dk](mailto:info@env.dtu.dk)  
[www.env.dtu.dk](http://www.env.dtu.dk)